

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
G. BODLÄNDER-Braunschweig, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, W. CROOKES-London, A. DITTE-
Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, F. HABER-Karlsruhe,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen,
F. KEHRMANN-Frankfurt a. M., K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Clausthal,
G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg,
H. MOISSAN-Paris, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen, A. PICCINI-
Florenz, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-
Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-
Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London und anderen
Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und Richard Lorenz

in Göttingen

in Zürich.

Vierzigster Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1904.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 23. Juni 1904.

	Seite
E. GROSCHUFF, Saure Nitrate. Mit 3 Figuren im Text	1
F. A. GOOCH und F. M. MC CLENAHAN, Das Verhalten typischer wasserhaltiger Chloride beim Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure. Mit 3 Figuren im Text	24
H. W. FISCHER, Studien über Metallhydroxyde I	39
G. TAMMANN, Über den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts I. Mit 1 Figur im Text	54
H. v. JÜPTNER, Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen	61
H. v. JÜPTNER, Über die Bedeutung des Koeffizienten B im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie	65
L. M. DENNIS und A. W. BROWNE, Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride. Mit 2 Figuren im Text	68
JOACHIM HAUSMANN, Über Niederschlagsbildungen in Gallerten. Mit 8 Figuren im Text	110
ALVIN J. COX, Über basische Quecksilbersalze. Mit 3 Figuren im Text .	146
PAUL ROHLAND, Über die Reaktionsfähigkeit des Calciumsulfats in kolloidalen Medien	182

Heft 2.

Ausgegeben am 8. Juli 1904.

JULIUS THOMSEN, Über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen	185
G. A. HULETT und L. H. DUSCHAK, Chlor in dem mittels Chlorbaryum niedergeschlagenen Baryumsulfat. Mit 4 Figuren im Text . . .	196
WILHELM BILTZ und JOHN ALDOUS CLINCH, Notizen über Acetylacetonate .	218
W. GUERTLER, Über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluß. Mit 4 Figuren im Text	225
RALPH N. MAXSON, Die Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Goldmengen	254

	Seite
A. GUTBIER und W. WAGENKNECHT, Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd: Ein neues Verfahren zur Darstellung der Tellursäure	260
A. GUTBIER und F. RESENSCHECK, Untersuchungen über das Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse und Über eine neue Modifikation des kolloidalen Tellurs	264
W. GUERTLER, Über Entglasung. Mit 6 Figuren im Text	268
A. THIEL, Studien über das Indium. I. Abhandlung. Mit 1 Figur im Text	280

Heft 3.

Ausgegeben am 30. Juli 1904.

W. GUERTLER, Über die Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid. Mit 6 Figuren im Text	337
N. BÉKÉTOFF, Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch bei Halogensalzgemischen	355
J. TRAUBE, Die Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- und Molekularräume und Gedanken über die Systematik der Elemente	372
A. SCHÜLLER, Zur Kenntnis der Natriumamalgame. Mit 3 Figuren im Text	385
CHARLES LATHROP PARSONS, Revision des Atomgewichtes von Beryllium	400
LOTHAR WÖHLER, Die Oxyde des Platins	423
F. HABER und G. VAN OORDT, Über Berylliumverbindungen	465

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 40.

Druckfehlerberichtigung zu Heft 1.

An die Leser!

Druckfehlerverzeichnis zu L. M. DENNIS und A. W. BROWNE,
Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride.
Bd. 40, Heft 1.

- S. 68, Z. 8 v. u. lies: „behandelt“ statt „behandeln“.
- S. 70, bezieht sich Note 2 auf die Worte „alkoholisches Ammoniak“ (Z. 5), während zu „CURTIUS“ das Literaturzitat „*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1263“ gehört.
- S. 71, Z. 8 u. 9 v. u. lies: „Stoffe nicht dargestellt“ statt „Stoffe dargestellt“.
- S. 73, Z. 6 v. o. heisst die Konstitutionsformel:
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \quad \text{N} \cdot \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$$
- S. 75, Z. 12 v. o. lies: „schwach stickstoffwasserstoffsäuren“ statt „schwach salpetersäuren“.
- S. 75, Z. 14 v. o. lies: „Thallo-Thallitrinitrid“ statt „Thallo-Thallinitrid“.
- S. 76, Z. 6 v. o. lies: „(Verhältnis 3Cr : 2N₃)“ statt „(Verhältnis 3Cr : 2N)“.
- S. 77, Z. 13 v. o. gehört zu „CURTIUS“ die Note: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2684.
- S. 77, Z. 14 v. o. lies: „Natriumnitrit“ statt „Natriumnitrid“.
- S. 80, Z. 2 v. u. lies: „Verbindung“ statt „Verbindungen“.
- S. 80, Note 5 lies: „672“ statt „673“.
- S. 82, Note 4 soll heissen: *Journ. Chem. Soc. Lond.* 65 (1894), 504; 71 (1897), 460.
- S. 86, Note 1 lies: „ARONSTEIN“ statt „ARNSTEIN“.
- S. 88, Z. 8 v. o. lies: „Überschufs“ statt „Überschuss“.
- S. 88, Z. 3 v. u. lies: „Natrium“ statt „Natrim“.
- S. 101, Note 1 lies: „*Journ. prakt. Chem.* [2] 32“ statt „*Journ. prakt. Chem.* 32“.
- S. 105, Z. 11 v. o. lies: „Salpetersäure“ statt „Salpersäure“.
- S. 106, Z. 2 v. o. lies: „H₂SO₄“ statt „H₂SO“.
- S. 106, Z. 12 v. o. lies: „Bedingungen“ statt „Bedingung“.
- S. 109, Z. 2 v. u. lies: „Kaliumpermanganats“ statt „Kaliumpermanganat“.

1977

An die Leser!

Herr Professor Dr. G. Tammann, Direktor des Institutes für anorganische Chemie an der Universität Göttingen, ist in die Redaktion der »Zeitschrift für anorganische Chemie« eingetreten. Die geschäftliche Leitung wird von Herrn Prof. Dr. Rich. Lorenz in Zürich weitergeführt werden.

Hamburg, Anfang Juli 1904.

Die Verlagsbuchhandlung
Leopold Voss.

Im Anschluß an die vorstehende Anzeige der Verlagsbuchhandlung dürfte es nicht ohne Bedeutung sein zu betonen, daß der Charakter der Zeitschrift für anorganische Chemie keine Änderung erfahren wird. Nach wie vor soll diese Zeitschrift den Sammelpunkt der Arbeiten auf **allen** Gebieten der anorganischen Forschung bilden. Daß die Zeitschrift für Arbeiten auf dem Gebiete der reinen anorganischen Chemie, wie auf dem Gebiete der Anwendungen der physikalisch-chemischen Methoden auf anorganische Probleme stets in gleicher Weise offen gestanden hat, beweist der Inhalt der nunmehr abgeschlossenen 40 Bände. Allerdings ist nicht zu verkennen, daß die Anzahl der Arbeiten auf letztgenanntem Gebiete seit einiger Zeit sich mehrt. Diese Erscheinung ist aber unabhängig von dem Einfluß der Redaktion eingetreten, die nach wie vor die Zeitschrift den Arbeiten auf **allen** Gebieten der anorganischen Forschung offen halten wird.

Göttingen und Zürich, Anfang Juli 1904.

G. Tammann
in Göttingen.

Rich. Lorenz
in Zürich.

Saure Nitrate.

Von

E. GROSCHUFF.

Mit 3 Figuren im Text.

Die neueren Forschungen über komplexe und andere Doppelverbindungen haben bisher meist Hydrate, Ammoniakate, komplexe Säuren, Doppel- und komplexe Salze u. s. w. zum Gegenstand gehabt. Eine merkwürdige Klasse von Verbindungen ist jedoch dabei nur wenig berücksichtigt worden: die sogen. übersauren Salze. Diese schliessen sich im allgemeinen den gewöhnlichen sauren Salzen an, enthalten jedoch mehr Säure als die gewöhnliche auf die Basizität der Säuren gegründete Vorstellung erlaubt. Von den wohlbekannten komplexen Säuren unterscheiden sie sich dadurch, daß sie nur in festem Zustand, nicht in Lösung bekannt sind. Ein wesentlich unterscheidendes Merkmal wird man jedoch darin nicht erblicken dürfen, ebensowenig wie bei den Doppel- und komplexen Salzen. Es ist jedenfalls bemerkenswert, daß diese anomalen sauren Salze sich im Gegensatz zu den komplexen Säuren auf die Alkali- und Erdalkalimetalle beschränken und ihre größte Beständigkeit bei den Rubidium-, Cäsium- und Kaliumsalzen zeigen. Die Schwermetalle sind anscheinend zur Bildung solcher Salze weniger befähigt. In manchen Fällen sind sogar mehrere saure Salze isolierbar, welche sich, ähnlich wie die Hydrate der Salze, mit steigender Temperatur in ihrer Stabilität gegenseitig ablösen. So nehmen z. B. die Nitrate, Jodate, Acetate und andere Salze der Essigsäuregruppe nicht nur ein, sondern auch zwei, das Kaliumfluorid unter Umständen sogar drei Moleküle Säure auf.

Eine Vervollständigung des experimentellen Materials muß hier als besonders wünschenswert bezeichnet werden. Über die sauren

Formiate, deren tatsächliche Existenz von verschiedenen Seiten bezweifelt wurde, habe ich inzwischen an einer anderen Stelle¹ berichtet. Unter den sauren Salzen einbasischer anorganischer Säuren verdienen die sauren Salze der Salpetersäure besondere Aufmerksamkeit.

DITTE² gibt an, vom Ammonium, Kalium, Rubidium und Thallium folgende saure Nitrate erhalten zu haben: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, $2\text{RbNO}_3 \cdot 5\text{HNO}_3$, $\text{TlNO}_3 \cdot 3\text{HNO}_3$. WELLS und METZGER³ erhielten dagegen statt des sauren Thalliumnitrates $\text{TlNO}_3 \cdot 3\text{HNO}_3$ und statt des sauren Rubidiumnitrats $2\text{RbNO}_3 \cdot 5\text{HNO}_3$ die Salze $\text{TlNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, $\text{RbNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, $\text{RbNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$.

Auch bezüglich der sauren Nitrate des Kaliums und Ammoniums lassen die Angaben DITTES noch manchen Zweifel übrig. In der vorliegenden Arbeit sollen dieselben daher durch Gleichgewichtsuntersuchungen näher charakterisiert und dadurch ein Beitrag zur Kenntnis der sauren Salze geliefert werden.

1. Saure Ammoniumnitrate.

Das Ammoniumtrinitrat, $\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$.

Für meine Versuche habe ich rauchende Salpetersäure von KAHLBAUM (spez. Gew. 1.5) mit konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum destilliert. Die so erhaltene Säure besaß ein spez. Gewicht von 1.514 bei 20°, enthielt danach gegen 0.2% Wasser⁴; Untersalpetersäure war nur in Spuren zugegen. Es muß aber daran erinnert werden, daß eine solche Säure nicht ohne Veränderung haltbar ist. Ich habe die genannten kleinen Verunreinigungen bei meinen Versuchen vernachlässigt, aber Wert darauf gelegt, dieselben mit frisch destillierter Säure auszuführen.

80 g Ammoniumnitrat lösen sich leicht in 126 g⁵ obiger Salpetersäure zu einer Flüssigkeit von der molekularen Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$. Beim Lösen wird eine geringe Wärmeentwicklung beobachtet. Durch Abkühlen in Eiswasser läßt sich eine Kristallisation einleiten, welche dann bei Zimmertemperatur

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 1783 u. 4351.

² Compt. rend. 89 (1879), 576 u. 641. — Ann. chim. phys. [5] 18 (1879), 320.

³ Am. Chem. Journ. 26 (1901), 271.

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 2. Aufl., (1894), S. 199.

⁵ und nicht in 12 g, wie DITTE wohl infolge eines Druckfehlers in seinen Abhandlungen angibt.

von selbst langsam weiter geht, bis alles vollkommen erstarrt ist. Die Temperatur der Flüssigkeit betrug hierbei $29-30^{\circ}$. Auf Zusatz von Salpetersäure, Ammoniumnitrat oder Wasser wurde diese Temperatur merklich erniedrigt. Wir haben also tatsächlich eine einheitliche, bei $29-30^{\circ}$ schmelzende Verbindung $\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$ vor uns. Sie kristallisiert in Nadeln oder unregelmäßigen Prismen, welche leicht miteinander verwachsen. Sie ist mit dem von DITTE beschriebenen Trinitrat identisch. Seine Angabe, daß dieses bei 18° schmelze, findet wohl hinreichende Erklärung darin, daß die von ihm verwandte Salpetersäure noch reichlich Wasser enthielt.

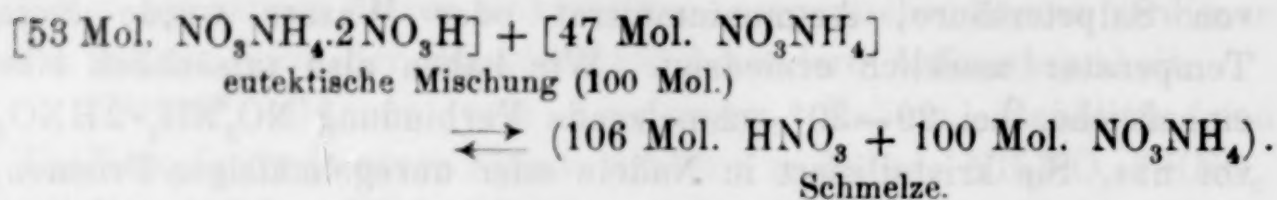
Die Bildung säurereicherer Ammoniumnitratre wurde selbst bei -40° nicht beobachtet.

Das Ammoniumdinitrat $\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot \text{HNO}_3$.

Das geschmolzene Ammoniumtrinitrat nimmt, wie auch DITTE schon zeigte, noch ein Molekül Ammoniummononitrat auf. Beim Abkühlen in Eis erstarrte die Masse vollkommen. Die Erstarrungstemperatur lag nach meiner Beobachtung bei 16° ; nicht, wie DITTE angibt, bei 9° . Zur Einleitung der Erstarrung muß auch hier erst stark unterkühlt werden. Bei näherer Betrachtung zeigte sich jedoch, daß keine einheitliche Verbindung vorlag. Zwar bleibt beim Schmelzen der erstarrten Masse die Temperatur zunächst lange konstant; doch konnte die Masse bei 16° nur bis auf etwa 3.2% verflüssigt werden. Die letzten Anteile der festen Phase verschwanden erst bei etwa 26° und zwar ganz allmählich, der Steigerung der Temperatur entsprechend. Diese Erscheinung legte den Gedanken nahe, daß in dem scheinbaren Schmelzpunkt 16° eine Umwandlungs- oder eutektische Temperatur zu sehen sei, und daß die feste Masse von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ein Gemisch von $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ und NH_4NO_3 sei. In der Tat schied die Schmelze, auf etwa 10° unterkühlt, beim Impfen mit neutralem Salz eine geringe Menge des letzteren aus. Wurde nun noch mit dem Trinitrat geimpft, so bildete sich die eutektische Mischung, während die Temperatur auf 16° stieg, bis alles erstarrt war. Durch Impfen mit zweifachsaurem Salz allein wird bei geringerer Unterkühlung nichts ausgeschieden, bei größerer sogleich die eutektische Mischung gebildet.

Die reine eutektische Mischung hat die Zusammensetzung 54.5% NO_3NH_4 und 45.5% HNO_3 . Sie bildet viel feinere und

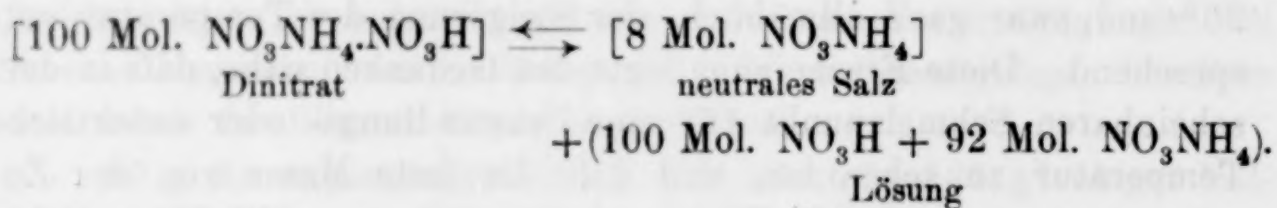
weniger verwachsene Nadeln als das Trinitrat und schmilzt konstant bei 16°. Der Schmelzvorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Durch mehrere Löslichkeitsbestimmungen nach der sogenannten thermometrischen Methode wurden diese Ergebnisse bestätigt. Doch zeigten sich einige Unregelmäßigkeiten, welche im weiteren Verfolg zu einer dritten labilen Kurve (vergl. Figur 3) führten. Es ergab sich schliesslich, daß derselben ein sehr labiles Dinitrat $\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$ zugrunde lag.

Das neue saure Salz liess sich in folgender Weise darstellen. Eine Lösung des Ammoniumsalzes in Salpetersäure von der Zusammensetzung eines Dinitrats (55.9% NO_3NH_4) wird rasch auf 10° und dann langsam unter Umrühren weiter abgekühlt. Die Temperatur des zur langsamen Abkühlung dienenden Wasserbades darf nicht niedriger als etwa 6° sein. So wie die Ausscheidung begonnen hat, steigt die Temperatur der Lösung auf 11½°, bis schliesslich alles erstarrt ist.

Beim Erwärmen dieser Masse wird das Thermometer bei 11½° wieder stationär. Diese Erscheinung rührt davon her, daß sich die neue Verbindung bei dieser Temperatur unter Abscheidung des neutralen Salzes und Bildung einer Teilschmelze zersetzt. Durch folgende Gleichung läßt sich der Vorgang annähernd wiedergeben:



Die Bildung der bei 16° schmelzenden eutektischen Mischung kann also bei genügend vorsichtigem Arbeiten vermieden werden.

Das Dinitrat zeigt eine deutlich abweichende Kristallform; es wurde in Blättchen oder dünnen unregelmässigen sechseckigen Tafeln erhalten.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindung folgt daraus, daß einerseits eine Lösung, die weniger Salpetersäure enthält, als dem Dinitrat entspricht, beim Impfen und mässigen Abkühlen völlig erstarrt, andererseits eine Lösung, die mehr Salpetersäure enthält,

unter denselben Bedingungen nicht ganz erstarrt. Seinen zahlenmäßigen Ausdruck findet dieses Verhalten in obiger Gleichung. Eine Bestätigung für die Zusammensetzung dieses Salzes gibt auch die graphische Darstellung der Löslichkeit des Salzes, da hier oberhalb des Umwandlungspunktes auch der Schmelzpunkt zur Darstellung kommt. Nach der Kurvenzeichnung (Figur 3) müßte der Schmelzpunkt bei etwa 12° liegen. Trotz vieler Bemühungen ist es mir nicht gelungen, diesen direkt zu bestimmen, obwohl mir einige Male die freiwillige Ausscheidung von Dinitrat aus Lösungen von ziemlich der gleichen Zusammensetzung wie das letztere (48.8 und 51.8 Molekularprozent NO_3NH_4 statt 50.0) und die zugehörige Löslichkeitsbestimmung gelang.

Aus einer Lösung von der molekularen Zusammensetzung eines Dinitrats kann man also zwei verschiedene Präparate von der gleichen Zusammensetzung darstellen. Je nach dem angewandten Verfahren erhält man entweder das labile Dinitrat vom Schmelzpunkt 12° oder ein stabiles Kristallkonglomerat, welches im wesentlichen aus der bei 16° schmelzenden eutektischen Mischung von Tri- und Mononitrat besteht.

DITTE hat ebenfalls ein Präparat von der Zusammensetzung $\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$ beschrieben. Es schmolz bei 9° und bildete „viel feinere und weniger verwachsene Nadeln als das Trinitrat“. Ob er tatsächlich das Dinitrat oder die eutektische Mischung dargestellt hat, ist ungewiß. Vielleicht hat er beide Präparate in Händen gehabt. Der von ihm angegebene Schmelzpunkt gestattet in dieser Hinsicht jedenfalls keinen Schluß, da infolge des größeren Wassergehaltes seiner Präparate die Schmelzpunktsangaben wie beim Trinitrat stark differieren können. Die von ihm beschriebene Kristallform weist auf die eutektische Mischung hin. Auch liefs sich nach DITTES Anweisungen nur die letztere darstellen.

Löslichkeit des Ammoniumnitrats in Salpetersäure.

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen wurden für jeden einzelnen Versuch 40, bzw. 20 g NH_4NO_3 in abgewogenen wechselnden Mengen Salpetersäure (spez. Gew. 1.514 bei 20°) unter mäßigem Erwärmen gelöst, und der Bodenkörper durch Unterkühlen, teilweise auch durch Impfen in möglichst feinverteilter Form ausgeschieden und nun bestimmt, bei welcher Temperatur gerade eben alles wieder in Lösung ging. Durch Betrachten mit der Lupe oder durch Impf-

versuche war es meist möglich, die Art des Bodenkörpers festzustellen. Infolge der Schwierigkeit, wasserfreie Salpetersäure darzustellen und unverändert aufzubewahren, haftet den Konzentrationsangaben eine Unsicherheit an, die aus dem Zweifel darüber entsteht, wie nahe die Säure wasserfrei war. Die erhaltenen Zahlen habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt.

Bodenkörper	Beobachtete Lösungs- temperatur	Gewichts- prozente NO_3NH_4	Molekular- prozente NO_3NH_4
$\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot 2\text{NOH}$ (Lösung in Salpetersäure)	+ 8°	21.1	17.4
	23°	28.7	24.0
	28.5°	34.5	29.4
	(Schmelzpunkt)	38.8	33.3
	(Lösung in NO_3NH_4)	27.5°	38.8
	27°	45.8	40.0
	23.5°	49.4	43.4
	23°	50.0	44.1
	17.5°	54.0	48.0
	* 16.5°	54.3	48.3
	+ 4°	45.8	40.0
	9.5°	49.4	43.4
$\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$ labil (Lösung in Salpetersäure)	11°	51.7	45.7
	11.5°	52.7	46.7
	* 12°	54.3	48.3
	12°	54.7	48.8
	(Lösung in NO_3NH_4)	11.5°	57.6
	NO_3NH_4 (labil)	11.5°	54.0
	* 14.5°	54.3	48.3
	(stabil)	17°	54.7
	26°	55.9	50.0
	27°	56.2	50.3
	33.5°	57.5	51.3
	49°	60.4	54.6
	79°	68.1	62.7

Oft konnten mit derselben Lösung mehrere Lösungsgleichgewichte festgestellt werden. In der vorstehenden Tabelle sind solche Bestimmungen, der Übersichtlichkeit halber, voneinander getrennt, bei den betreffenden zugehörigen Bodenkörpern aufgeführt. Wie sich aus der Kurvenzeichnung (Figur 3) ergibt, müßten sich in dem allerdings ziemlich engen Konzentrationsgebiet von 48.0—48.6

Molekularprozenten NO_3NH_4 mit derselben Lösung im Ganzen sogar fünf Gleichgewichte verwirklichen lassen, drei Lösungsgleichgewichte, den drei möglichen Bodenkörpern entsprechend, und zwei eutektische Punkte, nämlich für Nitrat und Dinitrat bei 11.5° und für Nitrat und Trinitrat bei 16° . Da für das vorliegende System diese Gleichgewichtsverhältnisse besonders charakteristisch sind, habe ich den Versuch gemacht, dieselben an ein und derselben Lösung — in obiger Tabelle mit einem * bezeichneten — direkt zu beobachten. Das Weitere ergibt die Kurvenzeichnung. Außer den beiden erwähnten eutektischen Punkten liefs die Theorie hier noch einen (labilen) dritten, nämlich für Di- und Trinitrat bei etwa 11.5° und 51.0 Molekularprozenten NO_3NH_4 (vergl. die Kurvenzeichnung) erwarten. Die Auffindung desselben gelang jedoch nicht.

Verhalten der sauren Ammoniumnitrate gegen Wasser.

Durch Wasser wird das Ammoniumdinitrat zersetzt, das Trinitrat dagegen nicht. Diese Beständigkeit des letzteren gegen Wasser ist bemerkenswert gegenüber der gewöhnlichen Ansicht, welche in den sauren Nitraten besonders lockere Molekularverbindungen sieht.

Hydrate der sauren Salze konnten nicht aufgefunden werden.

In folgender Tabelle gebe ich die Löslichkeit des Ammoniumtrinitrats in Wasser, ebenfalls nach der thermometrischen Methode ermittelt, wieder.

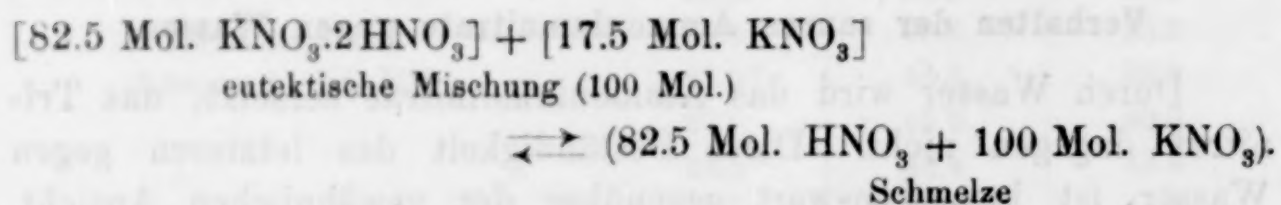
Bodenkörper	Beobachtete Lösungs- temperatur	Gewichtsprocente		Molekularprocente	
		NO_3NH_4	NO_3H	NO_3NH_4	H_2O
$\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot 2\text{HO}_3\text{H}$	-8°	34.2	53.9	22.0	34.0
	-2.5°	34.8	54.8	23.1	30.7
	$+3^\circ$	35.4	55.8	24.3	27.1
	8.5°	36.0	56.8	25.7	22.9
	19.5°	37.4	58.9	29.0	13.0
	25°	38.1	60.0	31.0	7.0
	(Schmelzpunkt) 29.5°	38.8	61.2	33.3	0

2. Saure Kaliumnitrate.

Das Kaliumtrinitrat, $\text{NO}_3\text{K} \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$.

Das Verfahren entsprach dem beim Ammonium angewandten. Das Kaliumtrinitrat wurde hergestellt durch Lösen von 101.6 g Kaliumnitrat in 121 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.514 bei 20°) und

Erstarrenlassen in einer Kältemischung. Beim Zusammengeben von Salz und Säure wurde eine beträchtliche Wärmeentwicklung beobachtet. Die Erwärmung betrug oft mehr als 30° . Das Salz beginnt freiwillig sich erst bei etwa -3° auszuscheiden. Während der Kristallisation steigt die Temperatur auf 22° , den Schmelzpunkt dieses Salzes; DITTE gibt für denselben -3° an. Das Kaliumtrinitrat kristallisiert in Prismen, die denen des Ammoniumsalzes ähnlich, meist jedoch etwas flacher ausgebildet sind, nicht in Blättchen, wie DITTE meint. Durch Salpetersäure, Wasser, sowie neutrales Salz, von dem die Schmelze jedoch nur verhältnismäßig wenig aufnimmt, wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Mit Kaliummononitrat bildet das Trinitrat eine eutektische Mischung von der Zusammensetzung 49.4% KNO_3 und 50.6% HNO_3 . Bei 21° schmilzt dieselbe folgender Gleichung entsprechend:



Geringe Mengen Wasser sind auf diesen Schmelzpunkt von ziemlich bedeutendem Einfluß. Beim Erstarren der unter Anwendung meiner (noch etwa 0.2% Wasser enthaltenden) Salpetersäure hergestellten Schmelze fand ich, daß die eutektische Temperatur, nachdem etwa die Hälfte der Masse fest geworden, sich merklich immer schneller erniedrigte, entsprechend der Anreicherung der flüssigen Phase an Wasser. Die Erniedrigung betrug hierbei etwa 1° . Bei absichtlichem Zusatz von Spuren Wasser wird diese Erniedrigung noch größer.

Das Kaliumdinitrat $\text{NO}_3\text{K} \cdot \text{NO}_3\text{H}$.

Auf die Existenz eines Kaliumdinitrats, welches von DITTE nicht erwähnt wird und auch sonst noch nicht beschrieben ist, wurde ich, wie beim Ammoniumsalz, erst durch abweichende Werte bei der Bestimmung der Löslichkeit des Kaliumnitrats in Salpetersäure aufmerksam. Seine Darstellung bereitete besondere Schwierigkeiten, da es leicht übersättigte Lösungen bildet, stark hygroskopisch ist, schon durch wenig Wasser zersetzt wird und an der Luft schnell verwittert. Die freiwillige Ausscheidung dieses Salzes, welches nur zwischen etwa 22° und 28° stabil ist, aus seiner übersättigten Lösung in Salpetersäure konnte vielfach durch längeres

Stehenlassen bei etwa 23° erzielt werden. Sicherer verfuhr man, indem durch starke lokale Unterkühlung oder gänzlich Erstarrenlassen in einer Kältemischung aus Kohlensäure und Äther ein festes Kristallkonglomerat erzeugt, die Masse möglichst rasch über 23° hinaus erwärmt und einige Zeit bei dieser Temperatur stehen gelassen wurde. Durch Zusammenbringen der Komponenten in äquimolekularem Verhältnis kann das Salz nicht dargestellt werden, da einerseits eine Lösung von der Zusammensetzung des Salzes nicht herstellbar ist, andererseits die vollständige Umwandlung der Mischung in das Dinitrat durch die hierbei eintretende beträchtliche Klumpenbildung verhindert wird. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Salzes durch Synthese in Zusammenhang mit der Beobachtung der Gleichgewichtserscheinungen war hier infolgedessen nicht möglich.

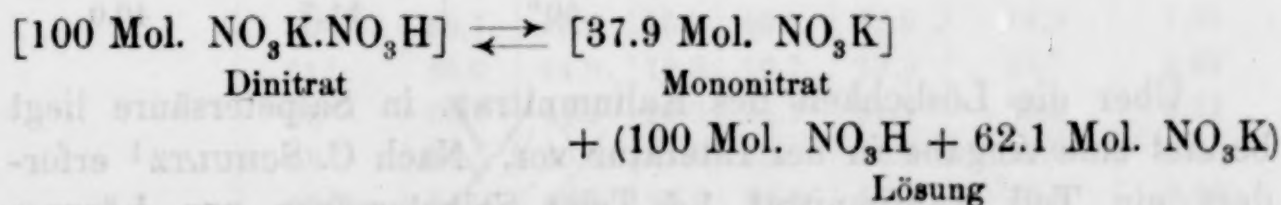
Für die Analyse ist das Salz durch scharfes Absaugen und rasches Abpressen zwischen Fließpapier möglichst von anhaftender Mutterlauge befreit worden.

9.582 g dieses Präparates gaben 5.816 g Kaliumnitrat.

Ber.: 61.62 % NO_3K für $\text{NO}_3\text{K} \cdot \text{NO}_3\text{H}$; gef.: 60.70 % KNO_3 .

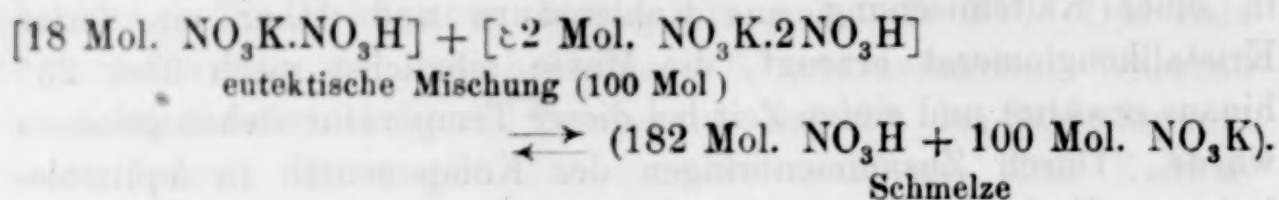
Das Präparat sah einheitlich aus; es war, wie das Ammoniumdinitrat, in deutlichen Blättchen kristallisiert. Der bei der Analyse gefundene Überschufs an Salpetersäure über die von der Theorie für das Kaliumdinitrat geforderte Zusammensetzung rührt noch von anhaftender Mutterlauge her. Längeres Trocknen war nicht zulässig, da das Salz sich dabei zersetzt oder verwittert, wie sich schon mit bloßem Auge erkennen liefs.

Für die chemische Individualität des Salzes spricht vor allem die Existenz einer besonderen Kurve für die Löslichkeit desselben in Salpetersäure. Bei $28\text{--}29^{\circ}$ besitzt das Salz einen Umwandlungspunkt, bei welchem es sich entsprechend der Gleichung:



zersetzt. Die direkte thermometrische Bestimmung war infolge der starken Klumpenbildung unscharf. Außerdem bildet das Dinitrat noch mit dem Trinitrat eine eutektische Mischung von der Zusammensetzung 46.9 % NO_3K und 53.1 % NO_3H , welche bei etwa 22° ,

ziemlich nahe der Schmelztemperatur des Trinitrats, schmilzt, wie folgende Gleichung wiedergibt:



Von dem Trinitrat ist diese eutektische Mischung kaum zu unterscheiden.

Löslichkeit des Kaliumnitrats in Salpetersäure.

Bodenkörper	Beobachtete Lösungs- temperatur	Gewichts- prozente NO ₃ K	Molekular- prozente NO ₃ K
NO ₃ K.2NO ₃ H (Lösung in Salpeter- säure; stabil)	-6°	24.4	16.8
	+14°	32.6	23.2
	17°	34.8	25.0
	19.5°	37.2	27.0
(Schmelzpunkt)	22°	44.5	33.3
(Lösung in NO ₃ K; labil)	21.5°	47.8	36.3
	21.5°	48.6	37.0
	20°	50.9	39.2
NO ₃ K.NO ₃ H (labil)	-4°	37.2	27.0
	+16.5°	44.5	33.3
(stabil)	22.5°	47.2	35.7
	23.5°	47.8	36.3
	25.5°	48.6	37.0
	27°	49.4	37.8
(labil)	29°	50.1	38.5
	30.5°	50.9	39.2
NO ₃ K (labil)	21°	49.4	37.8
(stabil)	39°	50.9	39.2
	50°	51.7	40.0

Über die Löslichkeit des Kaliumnitrats in Salpetersäure liegt bereits eine Angabe in der Literatur vor. Nach C. SCHULTZ¹ erfordert ein Teil Kaliumnitrat 1.4 Teile Salpetersäure zur Lösung. Nähere Angaben über Temperatur, Bodenkörper, Wassergehalt der Salpetersäure fehlen. Diese Bestimmung befindet sich mit den meinen nicht im Widerspruch.

¹ Zeitschr. f. Chemie (Neue Folge) 5 (1869), 531.

Verhalten der sauren Kaliumnitrate gegen Wasser.

Das Kaliumdinitrat ist, wie bereits erwähnt, gegen Wasser sehr empfindlich; kleinere Mengen werden schon während weniger Minuten durch das aus der Luft aufgenommene Wasser in neutrales Salz und saure Lösung zersetzt.

Das Trinitrat löst sich in wenig Wasser ohne Zersetzung, durch viel Wasser wird es dagegen zersetzt. Hat man eine gesättigte Lösung dieses sauren Salzes, so kann man durch weiteren Zusatz von Wasser ziemlich beträchtliche Mengen von neutralem Kaliumnitrat ausfällen. Ich habe diese Erscheinung näher studiert, indem ich einer dem Trinitrat in seiner Zusammensetzung entsprechenden Lösung verschiedene Mengen Wasser zufügte und untersuchte, bei welcher Temperatur die darauf ausgeschiedene feste Phase, deren Natur ich in Zweifelsfällen noch durch Impfversuche kontrollierte, verschwand. Ein Auftreten von Dinitrat wurde hierbei niemals beobachtet. Auch auf feste Hydrate bin ich nicht gestossen.

In folgender Tabelle ist ein Teil der stets übereinstimmenden Versuche zusammengestellt.

Bodenkörper	Beobacht. Lösungs- temperat.	Gewichtsprocente			Molekular- procente		g H ₂ O auf 100 g NO ₃ K. 2 NO ₃ H	Mol. H ₂ O auf 1 Mol. NO ₃ K. 2 NO ₃ H
		NO ₃ K	NO ₃ H	H ₂ O	NO ₃ K	H ₂ O		
NO ₃ K. 2NO ₃ H (Schmp.)	+ 22°	44.5	55.5	0	33.3	0	0	0
	20.5°	44.1	55.0	0.9	32.1	3.58	0.88	0.111
	18°	43.8	54.5	1.7	31.0	6.88	1.76	0.222
	12°	43.0	53.6	3.4	29.0	12.9	3.51	0.443
	6°	42.3	52.7	5.0	27.3	18.1	5.27	0.665
NO ₃ K	0°	41.6	51.8	6.6	25.7	22.8	7.03	0.887
	12°	41.3	51.4	7.3	25.0	24.9	7.91	0.998
	22°	40.9	51.0	8.1	24.3	27.0	8.79	1.11
	40°	39.9	49.8	10.3	22.5	32.6	11.5	1.45
	50°	38.7	48.3	13.0	20.5	38.6	14.9	1.88
	61°	36.0	44.8	19.2	16.7	49.9	23.7	2.99
	62°	35.5	44.2	20.3	16.1	51.7	25.5	3.21
	63°	34.5	43.0	22.5	15.0	54.9	29.0	3.66
	63°	34.0	42.4	23.6	14.5	56.4	30.8	3.88
	62.5°	33.2	41.3	25.5	13.7	59.0	34.3	4.32
	60.5°	30.9	39.5	29.6	11.7	64.9	43.9	5.54
	56°	27.6	34.4	38.0	9.51	71.5	61.5	7.76
	43°	20.8	25.9	53.3	5.74	82.8	114	14.4
	17°	11.7	14.6	73.7	2.60	92.2	281	35.5
	-5°	5.54	6.91	87.6	1.09	96.7	703	88.7

In Figur 1 ist das Verhalten des Kaliumtrinitrats graphisch dargestellt; als Abscisse wurde die Temperatur, als Ordinate die Konzentration der Lösung in Molekularprozenten KNO_3 bzw. H_2O gewählt.

Man sieht zwei Kurven, von denen die eine die Löslichkeit des unzersetzten Trinitrats in Wasser darstellt, die andere die Gleichgewichte von NO_3K gegen eine wässrige Lösung, welche NO_3K und NO_3H in demselben Verhältnis, wie das ursprüngliche saure

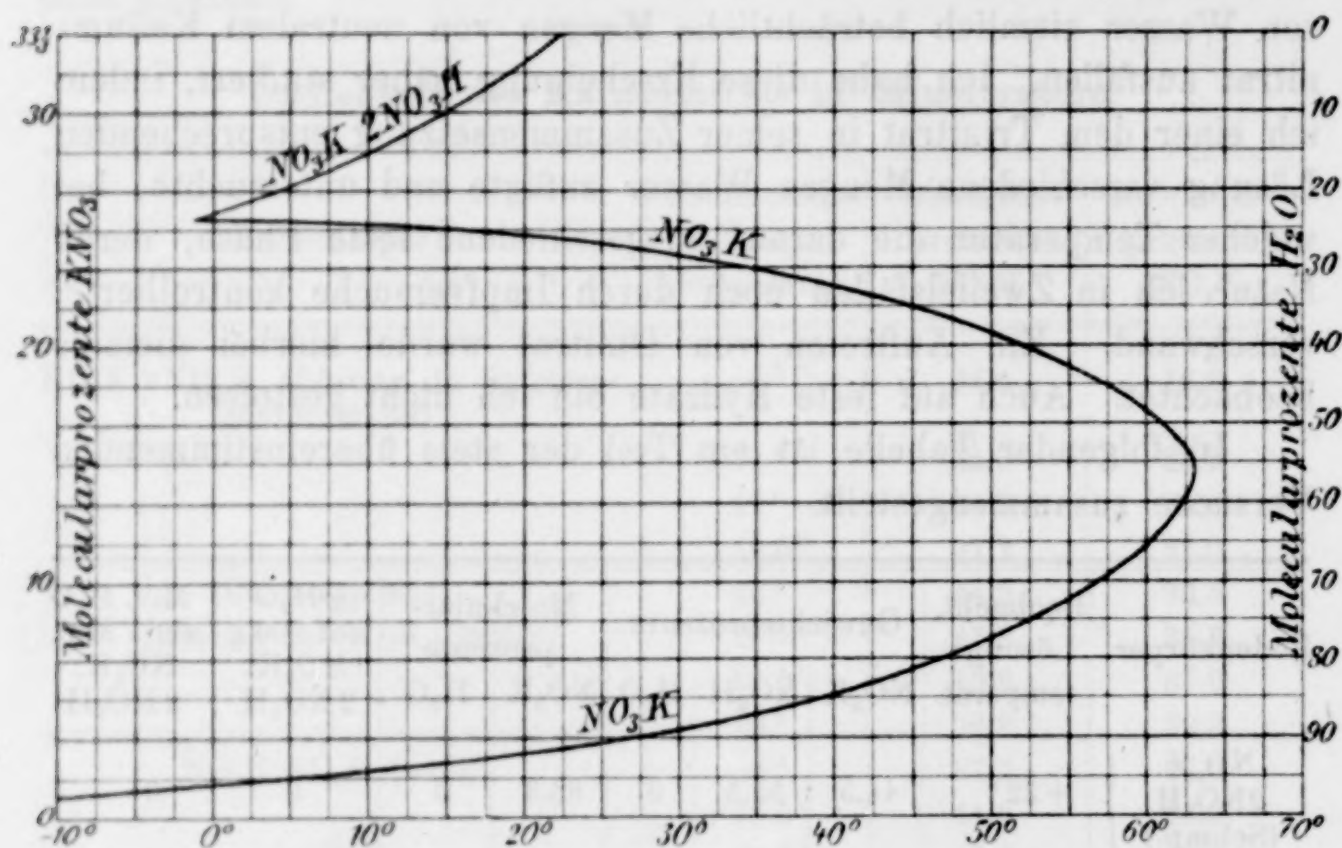


Fig. 1.

Verhalten von Kaliumtrinitrat gegen Wasser.

Salz, also in dem molekularen Verhältnis 1 : 2 enthält, da ja die Temperatur bestimmt worden ist, bei welcher das infolge Zersetzung des sauren Salzes durch Wasser entstandene neutrale Salz gerade eben als Bodenkörper verschwindet. Letztere Kurve, eine nach der Ordinatenaxe zu offene, hyperbelartige Linie, bildet die Grenze für das links von ihr gelegene Gebiet der Ausscheidungen von neutralem Kaliumnitrat. Durch Wasser kann hiernach aus einer Schmelze des Trinitrats neutrales Salz bis ca. 63° ausgeschieden werden. Der Schnittpunkt beider Kurven gibt den eutektischen Punkt der beiden Salze bei Gegenwart von Wasser wieder. In Berührung mit seiner gesättigten Lösung bleibt das Trinitrat also nur oberhalb ca. -1° unzersetzt. Unterhalb dieser Temperatur ist es als Bodenkörper

wässriger Lösungen nur neben neutralem Salz beständig, befindet es sich also in seinem „Umwandlungsintervall“.

Durch Zusatz von Salpetersäure wird sowohl diese Umwandlungstemperatur herabgedrückt, als auch die Menge der Ausscheidung von neutralem Salz vermindert. Ein Zusatz von letzterem bewirkt natürlich das Gegenteil.

Bei isothermer Wasserzufuhr beobachtet man also zwischen 22° und -1° , z. B. bei 18° , folgendes Verhalten. Bei gutem Rühren wird das Salz durch wenig Wasser zunächst mehr und mehr ohne Zersetzung gelöst, bis der Bodenkörper verschwunden ist und man nur eine gesättigte Lösung von 31.0 Molekularprozenten (43.8%) KNO_3 , 6.9 Molekularprozenten (1.7%) H_2O und 62.1 Molekularprozenten (54.5%) HNO_3 hat. Dann folgt ein Gebiet ungesättigter Lösungen. Wenn der Wasserzusatz 26.2 Molekularprozent (7.8%) ausmacht, beginnt die Ausscheidung des neutralen Salzes. Bei einem Wasserzusatz von etwa 55.6 Molekularprozent (22.9%) des gesamten Systems erreicht diese Ausscheidung anscheinend ihr Maximum, da hier das ausgeschiedene Salz erst bei ca. 63° gelöst wird, der höchsten Temperatur, bei welcher noch neutrales Salz durch Wasser aus einer Schmelze des sauren ausgeschieden werden kann. Bei fortgesetzter Wasserzufuhr nimmt das ausgeschiedene Salz wieder an Menge ab, bis endlich bei einem Gehalt von 91.9 Molekularprozenten Wasser und 2.7 Molekularprozenten KNO_3 (72.9%, bzw. 12.0%) die Ausscheidung bei 18° eben gelöst ist.

Deutlicher und vollständiger wird dieses Verhalten durch eine Isotherme wiedergegeben, welche erlaubt, zugleich die Menge des Bodenkörpers oder die zur Herstellung einer bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösung noch fehlende Substanzmenge abzulesen. In Figur 2 gebe ich eine solche Isotherme für 21° . Ihr liegen folgende gröstenteils interpolierte Werte zugrunde:

Bodenkörper bei 21°	Molekularprocente		
	KNO_3	HNO_3	H_2O
$\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$	29.0	71.0	0
	32.3	64.6	3.1
$\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ u. KNO_3 (eutektischer Punkt)	37.8	62.2	0
KNO_3	24.4	48.8	26.8
	2.9	5.8	91.3
(nach MULDER) ¹	5.4	0	94.6

¹ Scheik. Verhandel. 1864, 89.

Man kann aus der Isotherme (Figur 2) ersehen, daß die Löslichkeit des neutralen Kaliumnitrats in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure zuerst fällt, dann aber — schon von einem molekularen Prozentgehalt von etwa 9% ab — steigt. Eine ähnliche Beobachtung hat schon ENGEL¹ gemacht, als er die Löslichkeit von Kaliumnitrat in Wasser bei 0° und bei Gegenwart von Salpetersäure bestimmte. Ich gebe in folgender Tabelle die Werte von ENGEL, nach Molekularprozenten umgerechnet; meine meist interpolierten Werte für 0° (mit * versehen) füge ich hinzu.

Bodenkörper bei 0°	Molekularprocente		
	KNO ₃	HNO ₃	H ₂ O
KNO ₃	2.34	0	97.7
	1.61	2.57	96.8
	* 1.45	2.90	95.7
	1.47	4.29	94.2
	1.53	6.42	92.1
	1.66	10.5	87.8
	2.45	16.2	81.3
	(11.28)	(48.0)	(40.7)
	* 25.2	50.4	24.4
	25.7	51.4	22.8
KNO ₃ ·2HNO ₃	* 17.8	82.2	0

Die Werte stimmen gut zusammen, mit Ausnahme der letzten einklammerten Zahlen von ENGEL; es ist zu vermuten, daß dieselben sich auf eine noch ungesättigte Lösung beziehen. Die hiernach in Figur 2 gezeichnete Isotherme für 0° ist der für 21° sehr ähnlich.

Man sieht, daß bei 0° die Ausscheidung des sauren Salzes schon bei einem bedeutend geringeren Gehalt an Säure möglich ist als bei 21°.

Noch bevor NERNST² seinen Satz aufstellte, daß die Löslichkeit eines Elektrolyten auf Zusatz eines anderen mit gemeinschaftlichem Ion stets abnimmt, falls der Molekularzustand des Salzes nicht geändert wird, hatte ENGEL gefunden, daß durch Zusatz der entsprechenden Säure zu der wässrigen Lösung eines Salzes in der Regel, bezogen auf gleiche Volumina-Lösung eine äquivalente Menge

¹ *Compt. rend.* 104 (1887), 911; *Bull. soc. chim.* [2] 47 (1887), 677.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 4 (1889), 372. Vergl. auch NERNST, *Theor. Chem.* 2. Aufl. (1898), S. 492 f.

desselben ausgefällt wird. Im besonderen wies er nach, daß dies auch beim Natriumnitrat bis zu einem Zusatz von 30 Äquivalenten Salpetersäure der Fall ist. Beim Kaliumnitrat — und ebenso beim Ammoniumnitrat — beobachtete er dagegen, daß durch Salpetersäure weniger als eine äquivalente Menge Salz ausgeschieden wurde, und daß die Löslichkeit des Salzes, nachdem sie durch ein Minimum gegangen, bei weiterem Zusatz von Säure wieder steigt. Die

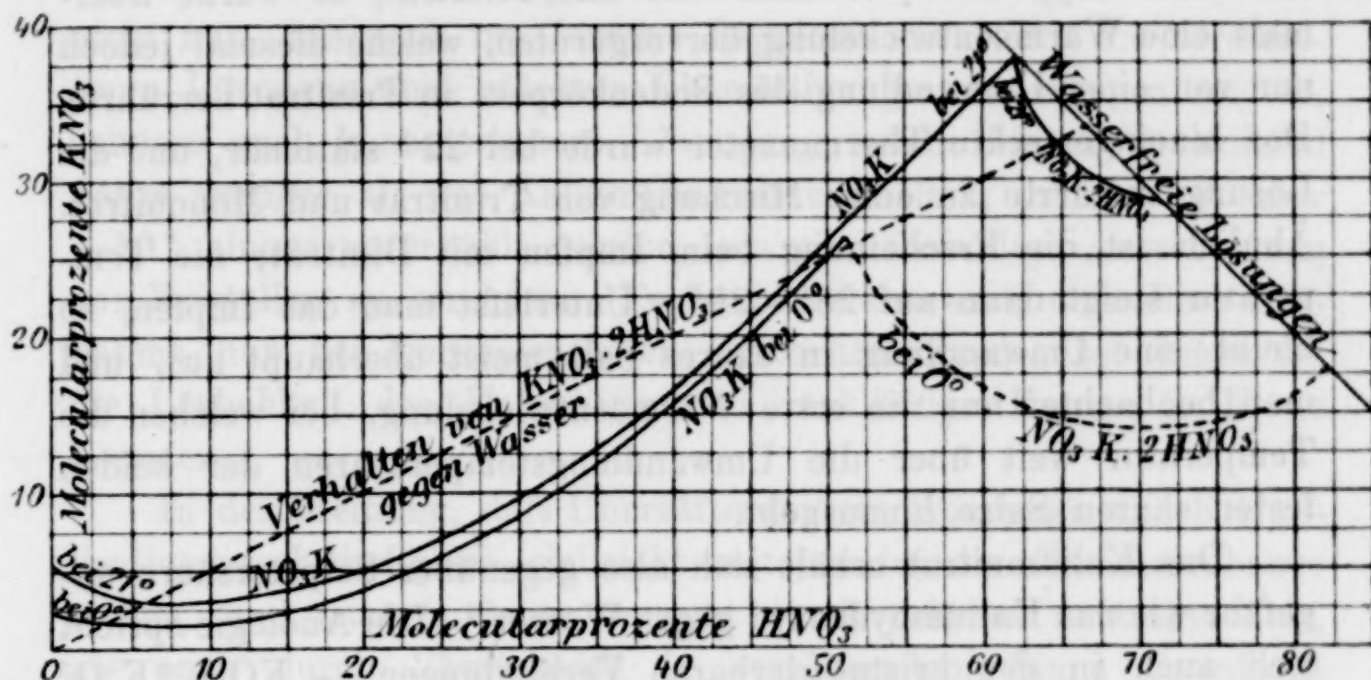


Fig. 2.

Isothermen des Systems KNO_3 , HNO_3 , H_2O bei 0° und bei 21° .

Ursache dieses abweichenden Verhaltens glaubte er in der Bildung eines sauren Salzes in der Lösung sehen zu dürfen, zumal da durch *DITTE* schon saure Nitate in festem Zustande dargestellt waren.

Wenn man im Sinne *ENGELS* die Existenz saurer Salze innerhalb der Lösung annimmt, ist auch die Wärmeentwicklung, welche man beim Zusammengeben von Kaliumnitrat und Salpetersäure beobachtet, nicht auffallend. Diese Wärmeentwicklung würde sich dann als Reaktionswärme charakterisieren. Dieselbe ist jedenfalls mit der sogenannten „theoretischen“ oder „letzten“ Lösungswärme¹ nicht identisch, da ja die Theorie für letztere im vorliegenden Fall, wie auch experimentell an fast gesättigten Lösungen bestätigt werden konnte, wegen der mit der Temperatur zunehmenden Löslichkeit Absorption von Wärme fordert. Auch von der bei der Umwandlung

¹ Vergl. *OSTWALD*, Lehrbuch der allgem. Chemie II. 2, (2. Aufl., 1896 bis 1902), S. 803.

von neutralem Salz in festes saures auftretenden Wärmetönung liefs sich die erwähnte anfängliche Wärmeentwicklung leicht unterscheiden, wie folgendes Beispiel zeigt. Beim Lösen von 50 g Salz in 50 g Säure stieg in einem Fall die Temperatur von 18° vorübergehend auf 53°—54° und fiel dann langsam wieder bis auf Zimmertemperatur. Man hatte dann eine gesättigte Lösung des neutralen Salzes in Salpetersäure mit noch etwas neutralem Salz als Bodenkörper. Impfte man nun mit Trinitrat, so wurde abermals eine Wärmeentwicklung hervorgerufen, welche diesmal jedoch nur von einer Umwandlung des Bodenkörpers in Trinitrat herrührte. Das hineingesteckte Thermometer wurde bei 22° stationär, und die Lösung erstarrte zu einer Mischung von Trinitrat und Mononitrat. Ähnlich ist die Erscheinung beim Impfen mit Dinitrat; die Temperatur steigt dann auf 28°—29°. Unterläfst man das Impfen, so bleibt eine Umwandlung in saures Salz meist überhaupt aus, und man beobachtet nur die erste Wärmeentwicklung, bei welcher die Temperatur weit über die Umwandlungstemperaturen der beiden festen sauren Salze hinausgeht.

Das Kaliumnitrat erhält sich also gegenüber Salpetersäure ungefähr wie das Kaliumhydroxyd gegen Wasser.¹ Die Analogie spricht sich auch in den kristallisierbaren Verbindungen — $\text{KOH} \cdot 2\text{K}_2\text{O}^2$ und $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$ — deutlich aus.

Im Gegensatz dazu steht das Verhalten des Kaliumnitrats zum Wasser. Bekanntlich löst es sich in diesem unter Wärmeabsorption. Auch feste Hydrate des Kaliumnitrats sind nicht bekannt.

Das Ammoniumnitrat zeigt beim Zusammenbringen mit Salpetersäure ebenfalls eine, wenn auch relativ geringe, Wärmeentwicklung. Auch andere Salze, welche der Bildung übersaurer Salze fähig sind, wie z. B. die Formiate, lösen sich in den entsprechenden wasserfreien Säuren unter Wärmeentwicklung.

Über die freiwillige Kristallisation und die Kristallisationsgeschwindigkeit des Kaliumtrinitrats.

DE COPPET³ hat gezeigt, daß die Fähigkeit zur Bildung übersättigter Lösungen eines Salzes durch Abkühlen in der Regel mit

¹ OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie II. 1, (2. Aufl., 1893), S. 216 f.

² LOWITZ, *Crells Chem. Ann.* 1796 1, 306. — SCHÖNE, *Pogg. Ann.* 131 (1867), 147.

³ *Bull. soc. chim.* 17 (1872), 146. Vergl. OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie II. 2 1, (2. Aufl., 1896—1902), S. 751.

steigender Konzentration der Lösung abnimmt, und die freiwillige Ausscheidung des Salzes bei um so tieferen Temperaturen erfolgt, je verdünnter die Lösung ist. Diejenigen Lösungen des Kaliumnitrats in Salpetersäure, aus denen sich Kaliumtrinitrat ausscheiden läßt, zeigten besonders starke Übersättigungserscheinungen. Lösungen von der Zusammensetzung des Kaliumtrinitrats mußten von der Schmelztemperatur des letzteren, 22° , bis auf etwa -3° unterkühlt werden, ehe sie freiwillig kristallisierten. Auffällig ist nun, daß nicht nur, wie nach DE COPPETS Regel zu erwarten, die verdünnteren Lösungen noch stärkere Übersättigungserscheinungen zeigten, sondern auch konzentriertere Lösungen, welche bis zu $\frac{1}{2}$ Molekül Säure weniger als das Kaliumtrinitrat enthielten, mußten oft über -30° hinaus unterkühlt werden, um eine freiwillige Ausscheidung von Kristallen zu erreichen. Es ist bemerkenswert, daß diese Ausnahme nur bei Konzentrationen beobachtet wurde, bei denen für die Löslichkeit des Kaliumtrinitrats rückläufige Kurven in Frage kommen.

In der Meinung, daß Übersättigungserscheinungen und Kristallisationsgeschwindigkeit vielleicht miteinander im Zusammenhange stehen, und letztere daher, sowohl durch gelöstes neutrales Salz, als auch durch Säurezusatz in verzögerndem Sinne beeinflusst werden könnte, habe ich die Geschwindigkeit des Fortschreitens einer durch Impfen ausgelösten Kristallisation des geschmolzenen Kaliumtrinitrats in Kapillarröhren mit und ohne Zusatz von neutralem Salz, bzw. Salpetersäure, sowie von Wasser beobachtet. Es zeigte sich, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Fähigkeit zur freiwilligen Kristallisation aus übersättigter Lösung nicht in analoger Weise von der Konzentration der Schmelze abhängig ist.

Durch gelöstes, neutrales Salz wurde die Kristallisationsgeschwindigkeit des Kaliumtrinitrats zwar verzögert, durch Salpetersäure dagegen vergrößert. Erhalten wurden folgende Werte:

Gehalt der Lösung in		Kristallisations- geschwindigkeit bei 2° in mm pro Sekunde
Gewichtsprozenten KNO_3	Molekularprozenten KNO_3	
42.0	31.1	5.0
44.0	32.9	4.3
(geschmolzenes Trinitrat) 44.5	33.3	3.9
45.8	34.0	2.8

Diese Werte sind jedenfalls noch zu niedrig, da die verwandte Salpetersäure gegen 0.2% Wasser enthielt. Eine Lösung von 44.0% KNO_3 , 54.8% HNO_3 und 1.2% H_2O gab eine Kristallisationsgeschwindigkeit von 1.4 mm/sec.

LIDBURY¹ hat gezeigt, daß man aus dem Einfluß der gelösten Komponenten auf die Kristallisationsgeschwindigkeit eines zusammengesetzten Körpers ersehen kann, ob die Verbindung unzersetzt schmilzt oder ob sie dabei mehr oder weniger in die Komponenten dissoziiert. In ersterem Falle müssen die Komponenten die Kristallisationsgeschwindigkeit als Fremdstoffe sämtlich verlangsamen, im anderen Fall zum Teil auch vergrößern. Da nun im vorliegenden Fall durch Salpetersäure die Kristallisationsgeschwindigkeit vergrößert wird, so muß geschlossen werden, daß dieses Salz zum Teil wenigstens in seine Komponenten dissoziiert ist.

Wasser setzt dagegen als Fremdstoff die Kristallisationsgeschwindigkeit des Kaliumtrinitrats herab, wie der schon oben erwähnte Versuch zeigte, bei welchem durch Zusatz von etwa 1.2% Wasser die Kristallisationsgeschwindigkeit auf fast den dritten Teil herabgesetzt wurde.

Vergleichende Bemerkungen.

In Figur 3 ist die Löslichkeit des Kalium- und des Ammoniumnitrats und ihrer sauren Salze in Salpetersäure, sowie der Trinitrate in Wasser graphisch dargestellt worden. Behufs besserer Vergleichung ist hierbei die Konzentration der Lösung auch bei denjenigen Lösungen, welche sich mit den sauren Salzen als Bodenkörpern im Gleichgewicht befinden, auf Molekularprocente des neutral gedachten Salzes bezogen.

Wie man sieht, ist die Löslichkeit in allen Fällen beträchtlich. Sie nimmt mit der Temperatur in steigendem Maße zu. Bei denjenigen gesättigten Lösungen, welche durch die rückläufigen Kurven-
teile zum Ausdruck kommen, nimmt zwar die auf neutrales Salz bezogene Konzentration mit steigender Temperatur ab. Es ist dies jedoch nur eine Folge davon, daß die Lösung weniger Salpetersäure enthält als der Zusammensetzung der zugehörigen Bodenkörper entspricht. Tatsächlich löst sich der Bodenkörper auch in diesen Fällen mit der Temperatur zunehmend auf. Man kann eine solche Lösung daher nicht als Lösung des Bodenkörpers in Salpeter-

¹ Zeitschr. phys. Chem. 39 (1902), 462.

ansprechen; besser bezeichnet man sie als wechselseitige Lösung des betreffenden sauren Nitrats in neutralem Salz. Bei dieser Betrachtungsweise ist auch die bei der freiwilligen Kristallisation des Kaliumtrinitrats beobachtete Ausnahme von DE COPPETS Regel verständlich. Solche rückläufige Kurven zeigen die beiden Trinitrate und das Ammoniumdinitrat. Die Schmelzpunkte der Trinitrate sind

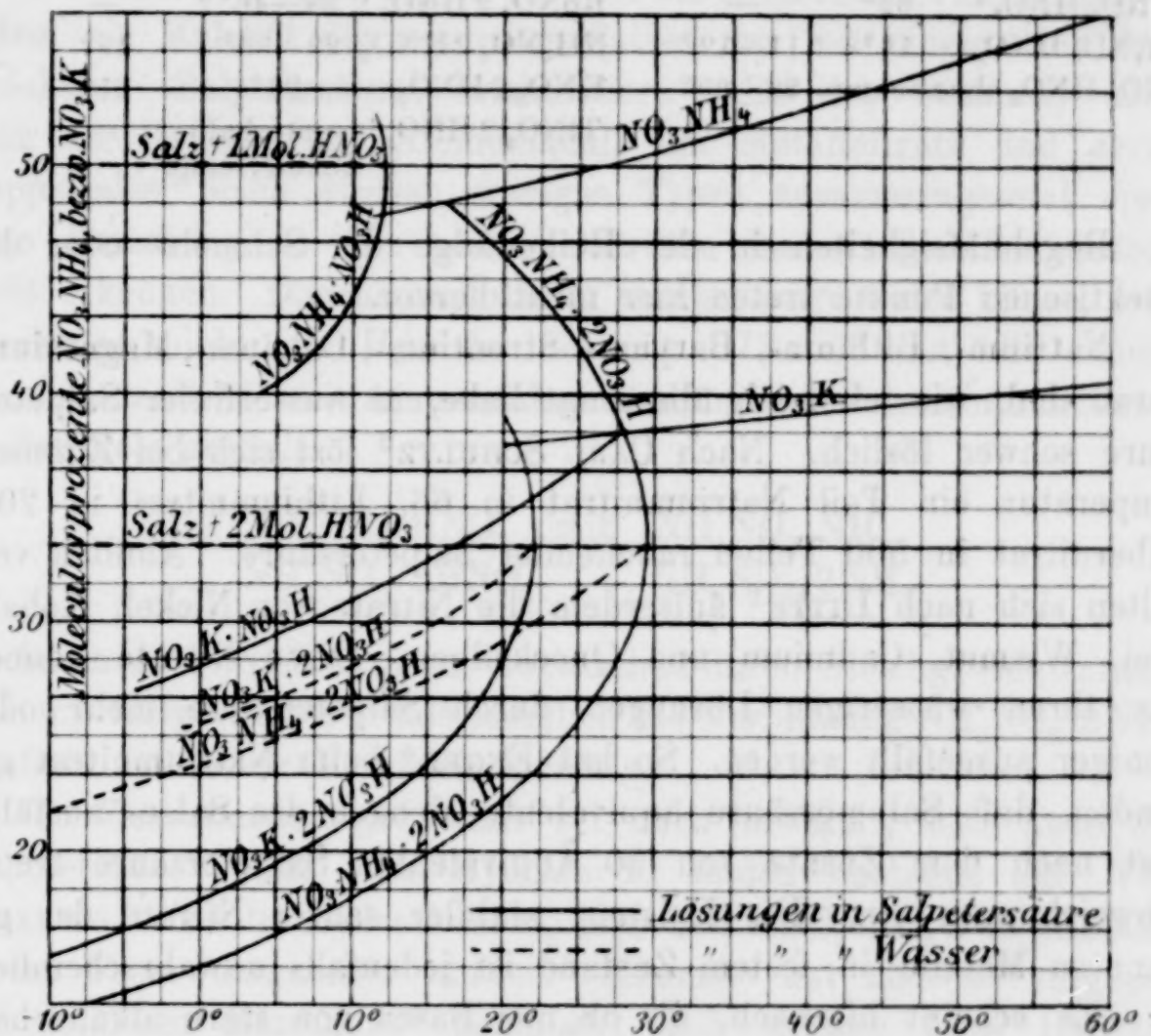


Fig. 3.

Löslichkeit des Ammonium-, bzw. Kaliumnitrats und der sauren Salze in Salpetersäure und der Trinitrate in Wasser.

in der Zeichnung doppelt charakterisiert: nämlich einerseits als Scheitelpunkte von rückläufigen Kurven, andererseits als Endpunkte der Kurven für die Löslichkeit dieser Salze in Wasser. Im ganzen genommen zeigen die Kurven einen analogen, fast parallelen Verlauf. Auffallend ist darum, daß die Löslichkeit des Ammoniumtrinitrats in Salpetersäure und in Wasser kleiner, die der übrigen Modifikationen größer ist, als die der entsprechenden Kaliumsalze. Infolgedessen zeigen auch die Umwandlungs- und die Schmelzpunkte keine allgemeine Regelmäßigkeiten in ihrer Reihenfolge.

Allgemeines.

Man kennt jetzt folgende saure Nitrate:

Dinitrate	Schmp.	Um- wandlgsp.	Trinitrate	Schmp.	Eutekt. P. f. Tri- u. Mononitra
$\text{CsNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ¹	100°	—	$\text{CsNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ ¹	32—36°?	—
$\text{RbNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ¹	62°	—	$\text{RbNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ ¹	39—46°?	—
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$	12°	11—12°	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$	29—30°	16°
$\text{KNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ohne Schmp.		28—29°	$\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$	22°	21°
			$\text{TlNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ ¹	unterhalb Zimmertemp.	—

Regelmäßigkeiten in der Reihenfolge der Schmelz- oder der eutektischen Punkte treten hier nicht hervor.

Natrium-, Lithium-, Baryum-, Strontium-, Calcium-, Magnesiumnitrat sind, wie ich mich überzeugt habe, in wasserfreier Salpetersäure schwer löslich. Nach CARL SCHULTZ² löst sich bei Zimmertemperatur ein Teil Natriumnitrat in 66, Lithiumnitrat in 200, Silbernitrat in 500 Teilen rauchender Salpetersäure. Ähnlich verhalten sich nach DITTE³ außerdem die Nitrate von Nickel, Kobalt, Blei, Wismut, Cadmium und Quecksilber. Diese Nitrate können aus ihren wässrigen Lösungen durch Salpetersäure mehr oder weniger ausgefällt werden. So hat ENGEL⁴ beim Natriumnitrat gefunden, daß Salpetersäure äquivalente Mengen des Salzes ausfällt; erst nach dem Zusatz von 30 Äquivalenten Salpetersäure treten Abweichungen ein. Die Existenz stabiler saurer Nitrate der genannten Metalle in festem Zustand ist jedenfalls unwahrscheinlich.

Es scheint hiernach, als ob nur Basen von stark alkalischem Charakter die Fähigkeit haben, saure Nitrate zu bilden. Saure organische Ammoniumnitrate sind nicht bekannt; nach ihnen ist wohl bisher auch nicht gesucht worden. Auch unter den komplexen Ammoniakaten lassen sich saure Nitrate erwarten. In der Tat sind z. B. von JÖRGENSEN⁵ die sauren Luteonitrate $(\text{Rh} \cdot 6\text{NH}_3) \cdot 3\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$; $(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3) \cdot 3\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$; $(\text{Cr} \cdot 6\text{NH}_3) \cdot 3\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, die sauren Roseonitrate $(\text{Rh} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, $(\text{Co} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$; $(\text{Cr} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, das saure Oxalopurpureokobalt-

¹ WELLS und METZGER, l. c.

² Zeitschr. f. Chemie (Neue Folge) 5 (1869), 531.

³ l. c.

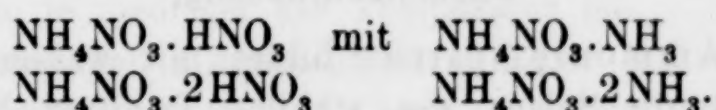
⁴ l. c.

⁵ Journ. prakt. Chem. [2] 44, 65. — Z. anorg. Chem. 11 (1886), 426.

nitrat $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ und das saure Flavokobaltnitrat $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ beschrieben worden.

Andererseits sei jedoch auch erwähnt, daß vom Gold die Verbindung $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ ¹ bekannt ist. In dieser Verbindung, welche noch nicht hinreichend untersucht ist, dürfte man wohl ein Analogon der Goldchlorwasserstoffsäure $(\text{AuCl}_4)\text{H}$ haben.

Die sauren Nitratre zeigen einfache stöchiometrische Beziehungen, indem ein Molekül des neutralen Salzes nur mit einem oder zwei Molekülen Salpetersäure kristallisiert. Es ist bekannt, daß auch die Hydrate und Ammoniakate der Metallnitratre und deren Doppelsalze² nach einigen wenigen Typen zusammengesetzt sind. Eine Beziehung zu den sauren Nitraten lassen dieselben jedoch nicht erkennen. Diejenigen Nitratre, welche saure Salze bilden, sind überhaupt nicht als Hydrate bekannt. DITTE³ hat die sauren Ammoniumnitratre mit Ammoniakverbindungen des Ammoniumnitrats in Parallele gestellt:



Nachdem aber von KURILOFF⁴ inzwischen durch Gleichgewichtsuntersuchung festgestellt ist, daß lediglich die Verbindung $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ existiert, ist dieser Vergleich hinfällig.

In Zusammenhang hiermit sei noch erwähnt, daß auch die Salpetersäure selbst feste Hydrate zu bilden imstande ist. Von PIKERING⁵ sind die Hydrate $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in kristallisierter Form dargestellt worden. KÜSTER⁶ hat kürzlich entgegen den Angaben ERDMANN⁷ gefunden, daß weitere feste Hydrate nicht existieren.

Auch gegen manche organische Stoffe von nicht basischem

¹ SCHOTTLÄNDER, Dissertation, Würzburg 1884. — Jahresberichte über die Fortschritte d. Chemie 1883, 425 u. 433.

² Vergl. z. B. FUNK, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 393. — KASTLE, *Am. Chem. Journ.* 20 (1898), 814. — WERNERS Abhandlgn. in der *Z. anorg. Chem.* 3, 8, 9, 14 u. s. w.

³ l. c.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), 107; vergl. auch DIVERS, ebendas. 26 (1898), 430.

⁵ *Chem. News* 66 (1892), 297.

⁶ Versammlung deutscher Naturforscher in Kassel 1903. Vergl. *Chemiker-Ztg.* 28 (1904), 132.

⁷ *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 431.

Charakter zeigt die Salpetersäure eine gewisse Verwandtschaft. Die leichte Löslichkeit der Nitrokörper in Salpetersäure ist bekannt. Kürzlich ist von BAEYER und VILLIGER¹ sogar eine Verbindung des Hexanitrotriphenylmethans mit einem Molekül Salpetersäure in kristallisiertem Zustand hergestellt worden, welche nach diesen Forschern sich den Hydraten ähnlich verhält. Ferner ist von KEHRMANN und MATTISSON² ein unbeständiges Nitrat des Phenanthrenchinons, sowie von KNECHT³ ein Nitrat der Cellulose dargestellt worden.

Wie man sieht, charakterisieren sich die Salpetersäure und ihre Salze durchaus nicht als gesättigte Verbindungen. Die Existenz der sauren Nitrate wird dadurch um vieles verständlicher, zumal da Anzeichen vorhanden sind, daß die Salpetersäure selbst und viele Nitrate polymer sind.⁴

Zusammenfassung.

1. Das Ammoniumnitrat bildet mit wasserfreier Salpetersäure zwei saure Salze: ein stabiles Trinitrat $\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$ (Schmelzpunkt $29-30^\circ$) und ein labiles Dinitrat $\text{NO}_3\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$ (Schmelzpunkt 12°). Letzteres geht bei $11-12^\circ$ in neutrales Salz über. Außerdem existiert eine stabile eutektische Mischung aus Trinitrat und neutralem Salz (Schmelzpunkt 16°) von fast der gleichen Zusammensetzung wie das Dinitrat.

2. Das Kaliumnitrat bildet die sauren Salze $\text{NO}_3\text{K} \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$ und $\text{NO}_3\text{K} \cdot \text{NO}_3\text{H}$. Ersteres ist bis zu seinem Schmelzpunkt (22°) stabil, letzteres zwischen seinem eutektischen Punkt mit dem Trinitrat (bei $21-22^\circ$) und seinem Umwandlungspunkt in neutrales Salz (bei $28-29^\circ$). Das Trinitrat und das neutrale Kaliumnitrat vermögen eine labile eutektische Mischung (Schmelzpunkt 21°) zu bilden.

3. Löslichkeit in Salpetersäure: Die Ammoniumnitrate sind in Salpetersäure mit Ausnahme des Trinitrats löslicher als die

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 2781.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 343.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 549.

⁴ Vergl. für die Salpetersäure LEONIS, Ann. Phys. [2] 60, 523 und ASTON und RAMSAY, Chemical Society, Sitzung vom 18. Jan. 1894 (Ref. Chem. Ztg. 18, 179) für die Nitrate, OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie I, 2. Aufl., (1891), S. 747.

entsprechenden Kaliumsalze. Von den beiden Trinitraten und dem Ammoniumdinitrat existieren gesättigte Lösungen, welche ärmer an Salpetersäure sind als die zugehörigen Bodenkörper („Lösungen in neutralem Salz“).

4. Verhalten gegen Wasser: Die Dinitrate werden durch Wasser zersetzt. Das Ammoniumtrinitrat löst sich ohne Zersetzung. Das Kaliumtrinitrat wird bei isothermer Wasserzufuhr zwischen ca. -1° und 22° zunächst unzersetzt gelöst, dann scheidet sich neutrales Salz aus, bis schließlich auch dieses wieder gelöst wird. Als Bodenkörper einer wässrigen Lösung befindet es sich unterhalb von etwa -1° in seinem „Umwandlungsintervall“.

5. Verhalten gesättigter wässriger Kaliumnitratlösungen gegen Salpetersäure: Die Angabe ENGELS, daß die Löslichkeit des Kaliummononitrats in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure erst fällt, dann steigt, konnte bestätigt werden. Die Abscheidung von Trinitrat erfolgt bei um so geringeren Salpetersäurezusätzen, je niedriger die Temperatur ist.

6. Kalium- und Ammoniumnitrat lösen sich in Salpetersäure unter Wärmeentwicklung auf, auch ohne daß Abscheidung von saurem Salz erfolgt.

7. Freiwillige Kristallisation und Kristallisationsgeschwindigkeit des Kaliumtrinitrats aus übersättigter Lösung sind nicht in analoger Weise von der Konzentration der Lösung abhängig.

Charlottenburg, den 8. April 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1904.

Das Verhalten typischer wasserhaltiger Chloride beim Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure.

Von

F. A. GOOCH und F. M. McCLENAHAN.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Die Halogensalze der Metalle werden durch die Einwirkung von Wasser mit verschiedener Geschwindigkeit in Oxysalze, Hydroxyde oder Oxyde umgewandelt. Damit z. B. Wasser auf Baryumchlorid hydrolytisch, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Substitution des Chlors durch Sauerstoff einwirken kann, muß das Salz ungefähr auf schwache Rotglut erhitzt werden, während Magnesiumchlorid bei viel niedrigerer Temperatur angegriffen wird und Aluminiumchlorid gegen die zersetzende Wirkung des Wassers außerordentlich empfindlich ist. Diese Reaktionen richten sich nach den bei den Umwandlungen auftretenden Wärmetönungen. Um die Zersetzung des Baryumchlorids durch Wasser unter Bildung von Baryumhydroxyd und Salzsäure zu bewirken, ist eine erhebliche Energiezufuhr von außen erforderlich; die analoge Reaktion zwischen Magnesiumchlorid und Wasser erfordert geringere Unterstützung von außen, während die Reaktion zwischen wasserfreiem Aluminiumchlorid und Wasser mit großer Leichtigkeit stattfindet. Wenn ein wasserhaltiges Chlorid auf seine Zersetzungstemperatur erhitzt wird, so wird man entweder wasserfreies Chlorid und Wasser erhalten oder Chlorwasserstoff und ein Oxychlorid, ein Oxyd oder ein Hydroxyd, je nach der besonderen Natur des untersuchten Chlorids. Wasserhaltiges Baryumchlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entläßt alles Wasser

¹ Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

bereits bei 100° C. Wasserhaltiges Magnesiumchlorid $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verliert einen großen Teil seines Wassers bei einer Temperatur weit oberhalb 100° ohne merklichen Verlust an Chlor. Es tauscht aber sein Chlor gegen Sauerstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff bei höheren Temperaturen aus; das wasserhaltige Aluminiumchlorid $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dagegen verliert sein Wasser nur unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff und Ersatz des Chlors durch Sauerstoff bei 100°; bei Temperaturen, wo alles Wasser entfernt wird, geht es in Aluminiumoxyd über.

Es ist klar, daß in denjenigen Fällen, wo die hydrolytische Zersetzung bei Temperaturen stattfindet, bei denen auch die umgekehrte Reaktion stattfinden kann, der Grad der Zersetzung beeinflusst wird durch die Konzentrationen der bei der Zersetzung entstehenden Produkte. So ist es natürlich, zu erwarten, daß eine Vergrößerung der Konzentration von Chlorwasserstoff in einem System die Hydrolyse und Zersetzung der Chloride beschränken wird bei Temperaturen, wo die Hydrolyse beginnt. DUMAS¹ versuchte hiervon zur Darstellung eines wasserfreien Magnesiumchlorids ohne Oxydgehalt Nutzen zu ziehen, indem er das wasserhaltige Chlorid längere Zeit in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff trocknete; bei der Temperatur beginnender Rotglut jedoch, bei welcher DUMAS arbeitete, geht die Umkehrung der Hydrolyse nur langsam und schwierig vor sich.

Bei einem wasserhaltigen Chlorid wie Baryumchlorid, welches keine Tendenz zur hydrolytischen Zersetzung zeigt bei Temperaturen, wo das Wasser vollständig entfernt wird, scheint kein Grund vorhanden zu sein, einen bestimmten Einfluß auf den Fortschritt der Entwässerung anzunehmen für den Fall, daß die Entwässerung in Chlorwasserstoff anstatt in Luft vorgenommen wird. Bei einem wasserhaltigen Chloride, welches bei der Temperatur, wo es entwässert wird, bereits Chlorwasserstoff abgibt unter Bildung eines Oxyds oder Hydroxyds, liegt der Fall anders. Hier wird eine erhebliche Vermehrung der Chlorwasserstoffkonzentration im System bei der Temperatur beginnender Hydrolyse die letztere natürlich einschränken. Ob jedoch das Resultat die Bildung eines weniger wasserreichen Chlorids oder eine erhöhte Stabilität des wasserhaltigen Chlorids für ein bestimmtes Temperaturintervall sein wird, hängt ab von der Affinität des wasserfreien Chlorids zum Wasser.

¹ *Ann. Chim.* [3] 55, 137.

Bei der Entwässerung von wasserhaltigem Aluminiumchlorid beispielsweise wird eine Vermehrung der Konzentration des Chlorwasserstoffs im System den Austausch des Chlors gegen Hydroxyl bei der Temperatur der beginnenden Hydrolyse einschränken; ob jedoch das Resultat dieser Verzögerung die Bildung von wasserfreiem Chlorid oder lediglich eine Ausdehnung des Temperaturintervalles ist, in dem das ursprüngliche wasserhaltige Chlorid stabil bleibt, läßt sich nicht unmittelbar erkennen, obwohl die groÙe Verwandtschaft zwischen dem wasserfreien Aluminiumchlorid und Wasser, wie sie durch die groÙe Hydratationswärme des Salzes angezeigt wird, das letztere vermuten lieÙe. In der folgenden Untersuchung ist der Einfluß festgestellt worden, den der Ersatz der Luft durch eine Atmosphäre von Chlorwasserstoff bei der Entwässerung der typischen Chloride ausübt. Baryumchlorid war der Repräsentant der Salze, die Wasser ohne Zersetzung verlieren. Magnesiumchlorid repräsentierte diejenigen Salze, die bei der vollständigen Entwässerung etwas Chlor verlieren, und Aluminiumchlorid schlieÙlich stellte den Salztypus dar, der bei der Entwässerung sein gesamtes Chlor abgibt.

Bei diesen Versuchen dienten zwei groÙe Verbrennungsrohre, die nebeneinander in ein tubuliertes Paraffinbad gebracht wurden, als Erhitzungsräume. Jedes Rohr war mit einem Thermometer versehen und stand durch eine Trockenkugel und Trockensäule mit einem Aspirator in Verbindung. Die zu behandelnden wasserhaltigen Chloride wurden in Porzellanschiffchen abgewogen. Je eins dieser Schiffchen wurde in eine Röhre gebracht, ungefähr in die Mitte des Bades, welches auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden konnte. Es stand unmittelbar unterhalb der Thermometerkugel, so daÙ die Temperatur des Materiales im Schiffchen so genau wie nur möglich angezeigt wurde. Durch ein Rohr wurde ein langsamer, durch Ätzkali und Schwefelsäure getrockneter Luftstrom geführt, durch das andere ging ein langsamer Chlorwasserstoffstrom, der in einem KIPPSchen Apparate durch Einwirkung von Schwefelsäure auf sublimiertes Ammoniumchlorid in Stücken erzeugt wurde. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit wurde das Schiffchen herausgenommen, in einen Exsikkator gesetzt und nach dem Abkühlen gewogen. Der Rückstand im Schiffchen wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor durch Silbernitrat ausgefällt, worauf das Chlorsilber auf Asbest gewogen wurde. So war es möglich, direkt den Wasser- und Chlorverlust einzelner Portionen des

untersuchten Salzes in bestimmten Zeiträumen und bei bestimmten Temperaturen festzustellen sowohl in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff als auch in Luft. Es ergab sich so für jede einzelne Probe die Menge des verlorenen Chlorwasserstoffs und des Wassers. Die in den Tabellen zusammengestellten Zahlen und die Zeichnungen zeigen den Verlauf der Zersetzung verschiedener Salze für die angegebenen Temperaturen.

Wasserhaltiges Baryumchlorid.

Für die Versuche mit Baryumchlorid wurde ein gut kristallisiertes Präparat verwendet, das nach der Analyse den normalen Chlorgehalt zeigte. Während der Entwässerung bei Temperaturen bis zu 100° , bei denen alles Wasser abgegeben wurde, zeigte sich kein Verlust an Chlor und der Verlauf der Entwässerung scheint durchaus nicht durch die Gegenwart von Chlorwasserstoff beeinflusst zu werden, wie auch a priori anzunehmen war.

Die geringe Zunahme an Chlor, die gewöhnlich gefunden wurde, nachdem das Salz der Chlorwasserstoffatmosphäre ausgesetzt war, ist auf Okklusion oder Adsorption von Chlorwasserstoff zurückzuführen. Die Daten der einzelnen Versuche sind in Tabelle I zusammengestellt und der allgemeine Verlauf der Entwässerung ist aus der Figur 1 zu erkennen.

Tabelle I.

Ba	56.24
Cl ₂	29.02
2 H ₂ O	14.74
		<hr/> 100.00

Atmosphäre	Angew. Gewicht in g	Verlust beim Erhitzen		Chlor im Rückstand			Abgegebenes Wasser in %	Zeit in Stunden	Temperatur in °
		in g	in %	in g	in %	Abweichung v. d. Theorie			
1 {	Luft	0.3335	0.0189	5.67	0.0969	29.06	+0.04	5.67	60
	HCl	0.2952	0.0205	6.94	0.0866	29.34	+0.32	7.27	
2 {	Luft	0.3609	0.0262	7.26	0.1045	28.96	-0.06	7.20	70
	HCl	0.3004	0.0213	7.09	0.0875	29.13	+0.11	7.21	
3 {	Luft	0.2919	0.0206	7.06	0.0848	29.05	+0.03	7.09	80
	HCl	0.3362	0.0243	7.23	0.0981	29.18	+0.16	7.39	
4 {	Luft	0.4161	0.0557	13.38	0.1207	29.01	-0.01	13.37	90
	HCl	0.2972	0.0389	13.09	0.0894	30.08	+1.06	14.18	
5 {	Luft	0.4904	0.0711	14.49	0.1423	29.02	0.00	14.50	100
	HCl	0.4272	0.0630	14.75	0.1236	28.93	-0.09	14.64	

Wasserhaltiges Magnesiumchlorid.

Ähnliche Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle II zusammengestellt sind, wurden mit wasserhaltigem Magnesiumchlorid angestellt,

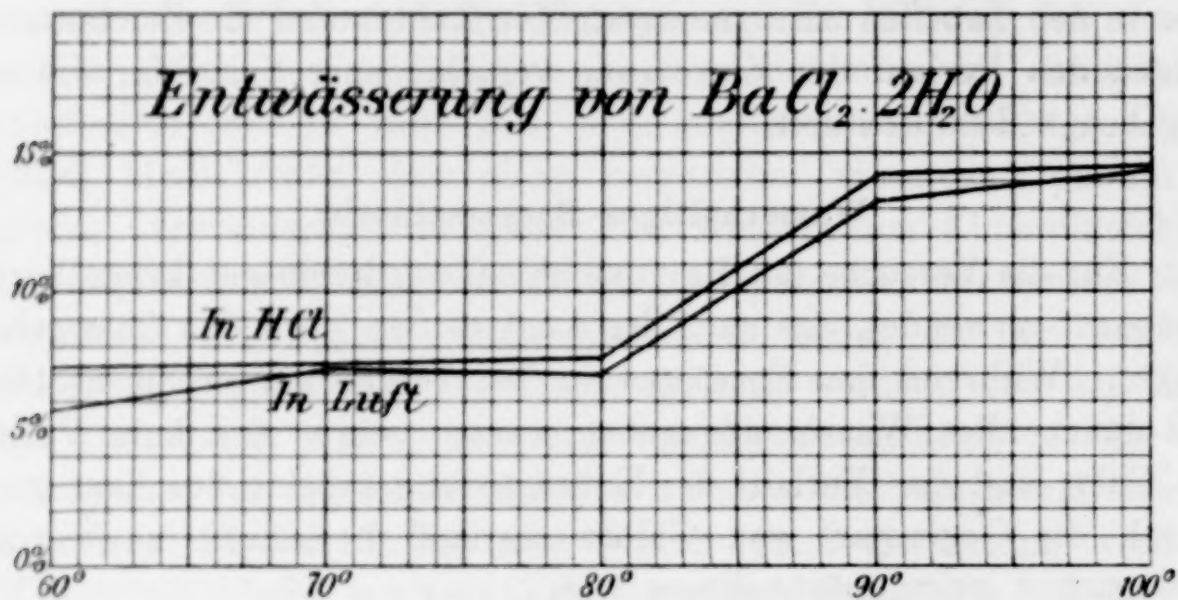


Fig. 1.

das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war und fast die theoretische Zusammensetzung besaß.

Aus den angeführten Resultaten scheint hervorzugehen, daß der Chlorverlust während der Entwässerung des wasserhaltigen Magnesiumchlorids bis ungefähr gegen 200° nur gering ist; daß bei Temperaturen zwischen 100° und 130° Chlorwasserstoff im allgemeinen die Entwässerung einschränkt, während oberhalb dieser Temperatur der Wasserverlust in Gegenwart von Chlorwasserstoff beschleunigt wird. Chlorwasserstoff scheint nicht in merklicher und regelmäßiger Weise den Verlust des ersten Drittels von Wasser zu beeinflussen.

(Siehe Tabelle II, S. 29 und Fig. 2.)

Wasserhaltiges Aluminiumchlorid.

Reines wasserhaltiges Aluminiumchlorid $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde hergestellt durch Auflösen des wasserhaltigen Handelsproduktes in möglichst wenig Salzsäure, Filtrieren der Lösung durch Asbest und Sättigen derselben mit gasförmiger Salzsäure. Das so erhaltene kristallisierte Chlorid wurde auf Asbest in einem perforierten Konus abgesaugt, mit konz. Chlorwasserstoffsäure gewaschen und soweit wie möglich trocken gesaugt. Sodann wurde es 72 Stunden in

Tabelle II.

Mg	11.98
Cl ₂	34.87
6 H ₂ O	53.15

100.00

Atmo- sphäre	Angew. Ge- wicht in g	Verlust beim Erhitzen		Chlor im Rückstand			Abgegebenes Wasser in %	Zeit in Stunden	Temperatur in °
		in g	in %	in g	in %	Abweich- ung v. d. Theorie			
1 { Luft	0.5004	0.0093	1.85	—	—	—	1.85	1	50
1 { HCl	0.4330	0.0046	1.06	—	—	—	1.06		
2 { Luft	0.5139	0.0181	3.52	0.1781	34.66	-0.21	3.31	1	60
2 { HCl	0.4310	0.0110	2.55	0.1503	34.87	0.00	2.55		
3 { Luft	0.7281	0.0387	5.31	—	—	—	—	1	70
3 { HCl	0.6093	0.0240	3.93	—	—	—	—		
4 { Luft	0.7193	0.1026	14.26	0.2483	34.52	-0.35	13.90	1	90
4 { HCl	0.6183	0.0900	14.55	0.2155	34.85	-0.02	14.51		
5 { Luft	0.2854	0.0497	17.41	0.0991	34.79	-0.08	17.33	1	100
5 { HCl	0.2453	0.0405	16.51	0.0848	34.60	-0.27	16.23		
6 { Luft	0.5036	0.0927	18.41	0.1755	34.85	-0.02	18.39	1	105
6 { HCl	0.4591	0.0799	17.40	0.1599	34.83	-0.04	17.36		
7 { Luft	0.6679	0.1611	24.12	0.2327	34.84	-0.03	24.09	1	110
7 { HCl	0.5012	0.0908	18.11	0.1750	34.91	+0.04	18.15		
8 { Luft	0.5893	0.1404	23.82	0.2055	34.87	0.00	23.82	1	115
8 { HCl	0.5145	0.1018	19.78	0.1801	35.00	+0.13	19.91		
9 { Luft	0.5012	0.1314	26.21	0.1678	33.48	-1.39	24.78	1	120
9 { HCl	0.4542	0.0944	20.78	0.1586	34.92	+0.05	20.83		
10 { Luft	0.4249	0.1043	24.55	0.1480	34.85	-0.02	24.53	1	125
10 { HCl	0.4176	0.1104	26.44	0.1461	34.99	+0.12	26.56		
11 { Luft	0.4891	0.1511	30.89	0.1721	35.19	+0.32	31.21	1	130
11 { HCl	0.3662	0.1093	29.85	0.1283	35.04	+0.17	30.02		
12 { Luft	0.3583	0.0452	12.61	0.1240	34.61	-0.16	12.45	1/2	155
12 { HCl	0.3300	0.0503	15.24	0.1151	34.88	+0.01	15.25		
13 { Luft	0.3918	0.0716	18.27	0.1359	34.69	-0.18	18.09	1/2	165
13 { HCl	0.3964	0.0811	20.46	0.1376	34.71	-0.16	20.30		
14 { Luft	0.3618	0.1057	29.21	0.1240	34.27	-0.60	28.59	1/2	195
14 { HCl	0.3695	0.1225	33.15	0.1278	34.59	-0.28	32.86		
15 { Luft	0.3330	0.1079	32.40	0.1091	32.76	-2.11	30.13	1/2	205
15 { HCl	0.3209	0.1426	44.44	0.1143	35.62	+0.75	45.21		
16 { Luft	0.2728	0.1156	42.38	0.0906	33.20	-1.67	40.66	1/2	215
16 { HCl	0.3583	0.1671	46.64	0.1179	32.90	-1.97	44.61		

einem Exsikkator mit Kalk gelegt, welches den freien Chlorwasserstoff absorbieren sollte, während die Schwefelsäure das Wasser auf-

Entwässerung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

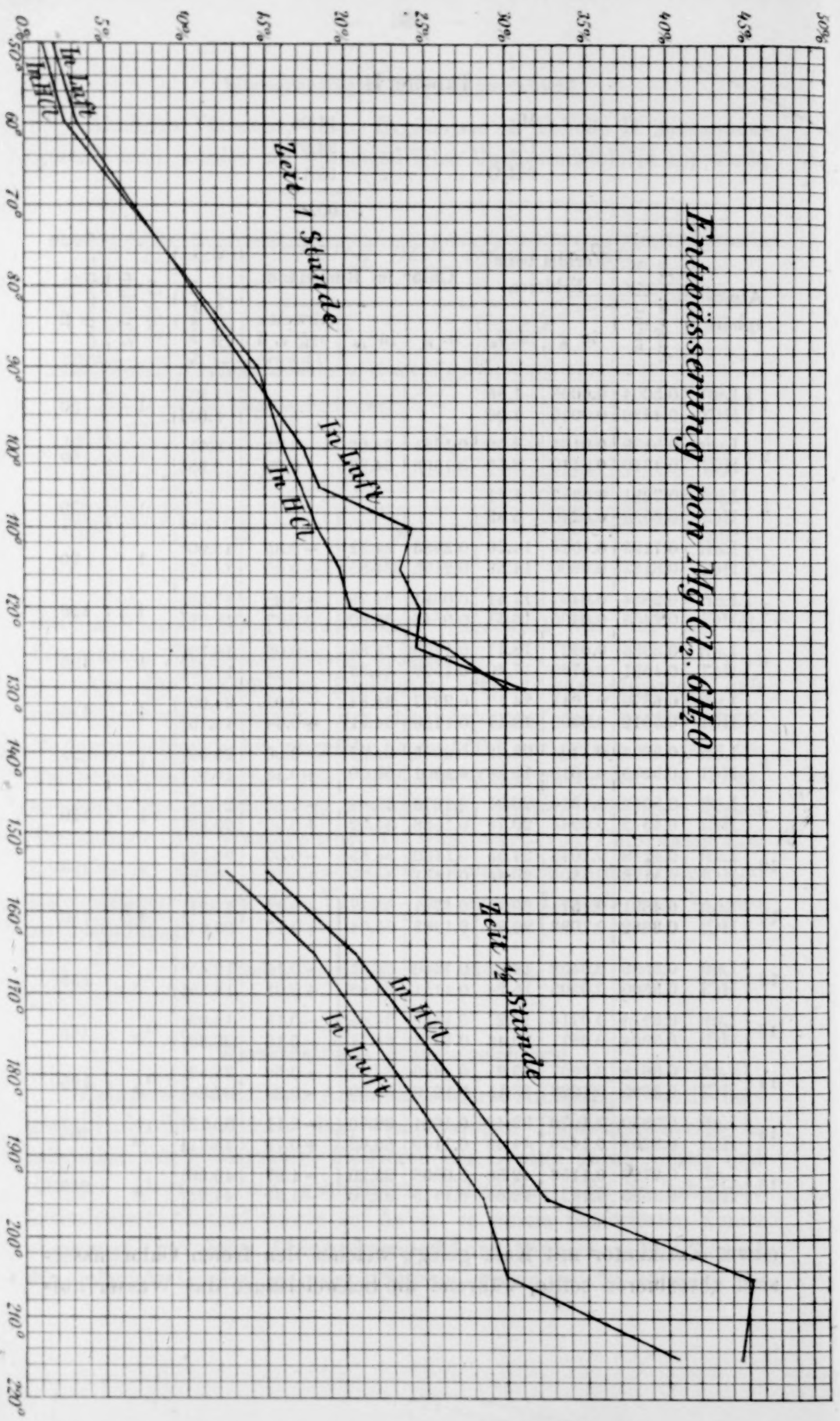


Fig. 2.

nahm. Die Zusammensetzung des Produktes wurde festgestellt durch Bestimmung des Aluminiums als Oxyd durch Glühen mit Quecksilberoxyd¹ und durch Fällung des Chlors mit Silbernitrat:

	Analyse I	Analyse II	Theorie für $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Aluminium	11.17	11.21	11.20
Chlor	43.92	44.18	44.05
Wasser (durch Differenz) .	44.91	44.61	44.75
	100.00	100.00	100.00

Gewogene Mengen dieses Präparates verloren praktisch nichts in drei Wochen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd; sie blieben auch fast unverändert beim Erhitzen auf 98 °.

Die Einzelheiten der zwei parallelen Versuchsreihen, bei denen das wasserhaltige Aluminiumchlorid in einem Strome von Luft oder von Chlorwasserstoff erhitzt wurde, sind in Tabelle III zusammengestellt; die Gewichtsänderungen und Chlorverluste bei verschiedenen Temperaturen in Luft und in Chlorwasserstoff sind aus dem Diagramm zu ersehen.

(S. Tabelle III, S. 32 und Fig. 3.)

Aus den Resultaten dieser Versuche geht hervor, daß die Verhinderung der Entwässerung von wasserhaltigem Aluminiumchlorid durch eine Atmosphäre von Chlorwasserstoff sehr deutlich bei niederen Temperaturen hervortritt. Während das Salz beim Erhitzen in Luft merklich Wasser bei 101 ° verliert, wird in Chlorwasserstoff der Verlust erst bei 130 ° beträchtlich. In beiden Fällen jedoch ist der Gewichtsverlust von Hydrolyse begleitet. Anfangs wird für jedes Gramm-Molekül Wasser, welches entweicht, ungefähr 1 g Molekül Chlorwasserstoff eliminiert; später nimmt das Verhältnis des Wassers zum Chlorwasserstoff zu, zweifellos deswegen, weil das zuerst gebildete Aluminiumhydroxyd Wasser verliert.

Diskussion der Resultate.

Es scheint, daß Chlorwasserstoff ohne irgend welchen Einfluß auf die Entwässerung von wasserhaltigem Baryumchlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

¹ GOOCH und HAVENS, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 6 (1898), 45.

Tabelle III.

Al	11.20 %
Cl ₃	44.05 „
6 H ₂ O	44.75 „
	100.00 %

Atmo- sphäre	Angew. Ge- wicht in g	Verlust beim Erhitzen		Chlor im Rückstand		HCl-Verlust in %	Wasserver- lust in %	Zeit in Stunden	Temperatur in °
		in g	in %	in g	in %				

Reihe I.

{ Luft	0.3745	0.0123	3.28	0.1571	41.96	2.15	1.13	1	101
{ HCl	0.4419	0.0006	0.13	—	—	—	—		
{ Luft	0.4314	0.0145	3.36	0.1801	41.75	2.36	1.00	1	104
{ HCl	0.3725	0.0006	0.16	—	—	—	—		
{ Luft	0.3719	0.0261	7.02	0.1467	39.44	4.74	2.28	1	110
{ HCl	0.4413	0.0008	0.18	—	—	—	—		
{ Luft	0.3225	0.0446	13.83	0.1206	37.39	6.84	6.97	1	120
{ HCl	0.3141	0.0010	0.32	—	—	—	—		
{ Luft	0.3725	0.1064	28.56	0.1022	27.43	17.08	11.48	1	133
{ HCl	0.4583	0.0020	0.43	—	—	—	—		
{ Luft	0.5664	0.2254	39.80	0.1182	20.87	23.82	15.98	1	140
{ HCl	0.4503	0.0207	4.60	0.1860	41.30	2.83	1.77		
{ Luft	0.3503	0.2185	62.38	0.0318	9.08	35.99	26.39	1	150
{ HCl	0.2563	0.0382	14.90	0.0911	35.54	8.75	6.15		
{ Luft	0.3085	0.2033	65.89	0.0202	6.55	38.56	27.33	1	162
{ HCl	0.5230	0.2441	46.67	0.0930	17.78	27.01	19.66		

Reihe II.

{ Luft	0.2292	0.0135	5.89	0.0926	40.40	3.75	2.14	1	103
{ HCl	0.2425	0.0000	—	—	—	—	—		
{ Luft	0.2855	0.0234	8.20	0.1113	38.97	5.21	2.99	1	110
{ HCl	0.3139	0.0002	0.06	—	—	—	—		
{ Luft	0.3640	0.0482	13.24	0.1307	35.97	8.37	4.87	1	120
{ HCl	0.2860	0.0005	—	—	—	—	—		
{ Luft	0.2346	0.0596	25.40	0.0687	29.36	15.10	10.30	1	130
{ HCl	0.2437	0.0022	0.90	—	—	—	—		
{ Luft	0.4178	0.1543	36.93	0.0944	22.59	22.04	14.89	1	138
{ HCl	0.2984	0.0117	3.92	0.1241	41.59	2.53	1.39		
{ Luft	0.3375	0.2159	63.97	0.0260	7.70	37.37	26.60	1	153
{ HCl	0.3583	0.0539	15.04	0.1258	35.11	9.19	5.85		
{ Luft	0.2425	0.1607	66.27	0.0154	6.35	38.75	27.52	1	160
{ HCl	0.2512	0.1105	43.99	0.0472	18.79	25.97	18.02		

ist bei Temperaturen die nicht über 100° hinausgehen, wo jedoch die Entwässerung vollständig ist.

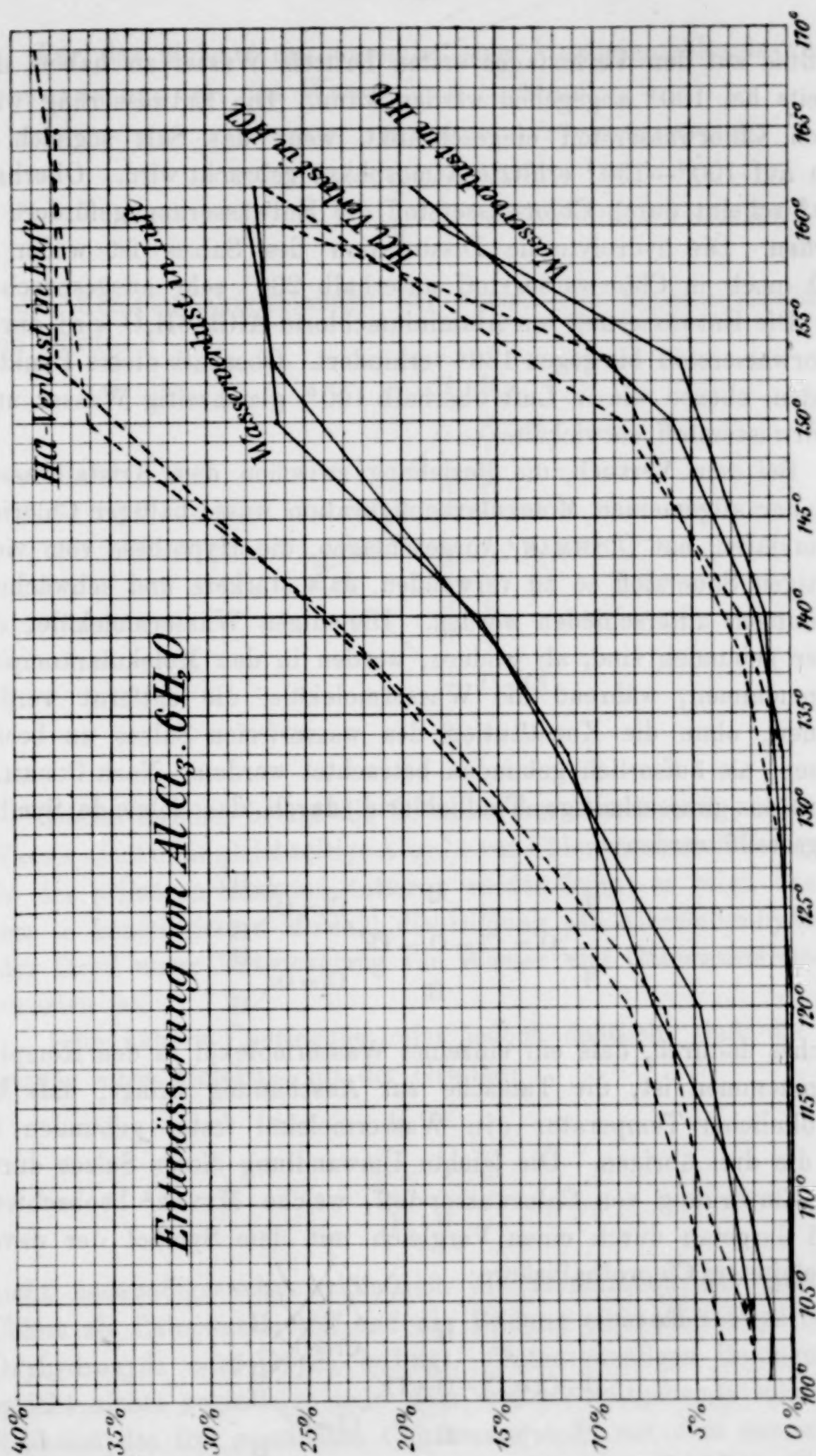


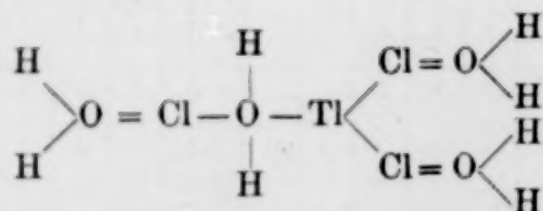
Fig. 3.

Bei der Entwässerung von wasserhaltigem Magnesiumchlorid $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ scheint Chlorwasserstoff keine oder nur einen geringen

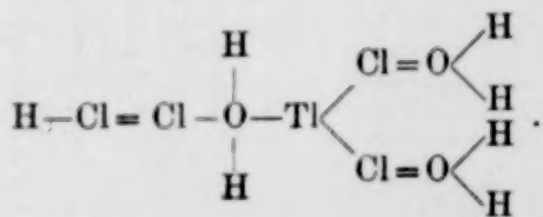
Einfluss auf den Verlust des ersten Drittels Wasser zu haben, das bereits bei 100° abgegeben werden kann. Die Entwässerung wird durch Chlorwasserstoff eingeschränkt, wenn das Salz sogleich in eine auf 100°—130° erhitzte Atmosphäre gebracht wird. Oberhalb 130° scheint durch Chlorwasserstoff die Entwässerung gefördert zu werden. Die hydrolytische Dissoziation des Salzes ist weder in Luft noch in Chlorwasserstoff unterhalb 200° sehr ausgesprochen.

Die Entwässerung von Aluminiumchlorid $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird durch Chlorwasserstoff bis gegen 130° verhindert. Oberhalb dieses Punktes werden, ebenso wie in Luft oberhalb 100°, gleichzeitig Wasser und Chlorwasserstoff entwickelt.

Bei dem Versuch, die Beziehung zwischen dem Kristallwasser und der allgemeinen Molekularkonfiguration wasserhaltiger Chloride aufzuklären, hat CUSHMAN¹ vorgeschlagen, die Hypothese vom vierwertigen Sauerstoff so zu verwenden, dass stärkere und schwächere Bindungen unterschieden werden. Diejenigen Wassermoleküle, die fester gebunden sind, als andere, werden in den Molekularkomplex aufgenommen, während die Wassermoleküle, die entfernt werden können, ohne die Konstitution des wasserfreien Salzes zu beeinflussen, als äußerlich gebunden betrachtet werden. Nach CUSHMAN kann das wasserhaltige Thallichlorid durch das folgende Symbol dargestellt werden:



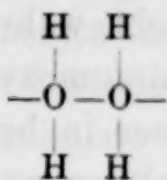
welches dadurch, dass ein einzelnes Wassermolekül in den Komplex aufgenommen ist, die Tatsache zur Anschauung bringt, dass bei gewöhnlicher Temperatur ein Wassermolekül fester gebunden ist als die drei übrigen. Die leichte Umwandlung dieses Salzes durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff, welche MEYER² beobachtete, wird dargetan durch einen Vergleich mit dem Symbol der davon abgeleiteten Chlorothallisäure:



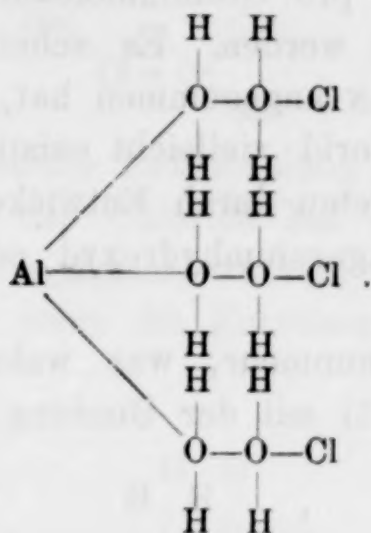
¹ *Am. Chem. Journ.* 26, 505.

² *l. c.*

Für das Molekül des wasserhaltigen Aluminiumchlorids nimmt CUSHMANN an, daß das Wasser in 3 Gliedern

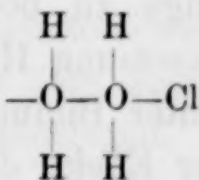


in den Komplex aufgenommen ist, wonach die Konstitutionsformel sein würde:



Dieses Symbol bringt die Tatsache zur Anschauung, daß das Wasser nicht ohne gleichzeitige Abgabe von Chlorwasserstoff wenigstens bei der primären Reaktion entfernt werden kann; es zeigt, daß aus dem so konstituierten Molekül die Bildung von Aluminiumhydroxyd oder Oxyd unter Entwicklung von Wasser und Chlorwasserstoff zu erwarten ist.

Eine nähere Überlegung zeigt jedoch deutlich, daß die Zersetzung eines Moleküls mit der Gruppe:

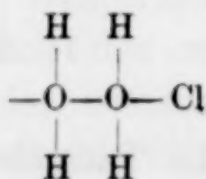


nicht notwendigerweise schließt die Elimination des gesamten Chlors als Chlorwasserstoff und die Bildung eines Metallhydroxyds, Oxyhydroxyds oder Oxyds bedingt. Unter günstigen Bedingungen spricht nichts gegen eine mehr oder weniger weitgehende sekundäre Reaktion des frei gemachten Chlorwasserstoffs mit dem zuerst entstehenden Metallhydroxyd. Ob diese sekundäre Reaktion im gegebenen Falle eintritt, hängt natürlich wesentlich von der relativen

Stärke der Affinitäten ab, von denen wir, wenigstens in einigen Fällen eine Art Maß in den Reaktionswärmen besitzen.

Es ist beispielsweise nicht wahrscheinlich, daß die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Aluminiumoxyd unter Bildung von Aluminiumchlorid und gasförmigen Wasser in beträchtlichem Grade stattfinden würde, bei einer negativen Reaktionswärme von 27 000 cal. pro Gramm-mol. Andererseits ist es nicht unwahrscheinlich, eine solche Umwandlung von Magnesiumoxyd in Magnesiumchlorid anzunehmen, durch eine Reaktion, bei der pro Gramm-molekül Magnesiumoxyd ungefähr 19 000 cal. entwickelt werden. Es scheint so, daß eine innere Bindung, wie CUSHMAN angenommen hat, bei Salzen, wie wasserhaltiges Magnesiumchlorid vielleicht existiert, ohne jedoch stark in die Erscheinung zu treten durch Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Magnesiumhydroxyd oder -oxyd beim Erhitzen des Salzes.

Betrachten wir nunmehr, was wahrscheinlich sich ereignen wird, wenn ein Molekül mit der Bindung:

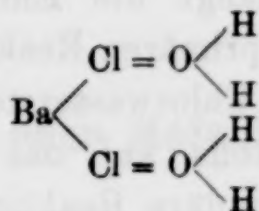


in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhitzt wird, so ist klar, daß der erste Einfluß der Vermehrung der Konzentration von Chlorwasserstoff bei der Temperatur der beginnenden Zersetzung in einer Umkehrung der Zersetzungsreaktion bestehen wird und eine Stabilitätserhöhung des wasserhaltigen Salzes bedeutet. Bei einem Salz, welches beim Erhitzen sein gesamtes Chlor abgibt, wird diese konservierende Wirkung der einzige zu beobachtende Effekt sein. Bei Salzen, welche bei der Zersetzung Hydroxyde oder Oxyde geben, die mit Chlorwasserstoff unter Bildung von wasserfreiem Chlorid reagieren können, wird der Effekt des Erhitzens in einer Chlorwasserstoffatmosphäre auch zunächst in einer vergrößerten Stabilität für ein gewisses Temperaturintervall bestehen. Wenn aber diese Stabilitätsgrenze einmal überschritten ist, wird eine zweite Einwirkung des Chlorwasserstoffs eintreten, welche darin besteht, daß die Geschwindigkeit der Bildung von wasserfreiem Chlorid erhöht und so eine schnellere Wasserentwicklung bewirkt wird, im Vergleich zu der Wasserbildung, welches beim Erhitzen des Salzes allein bei der gleichen Temperatur stattfindet. Es ist zu erwarten,

dafs ein und dasselbe Salz beide verschiedenen Wirkungen, nämlich die Einschränkung der Entwässerung und die Förderung derselben bei geeigneten Temperaturen zeigen kann.

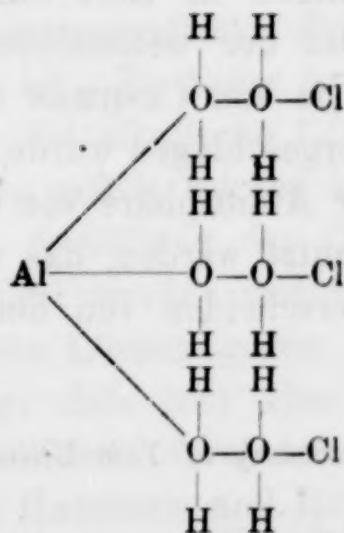
Kehren wir jetzt zu den hier betrachteten Salzen zurück, so finden wir, dafs die Versuchsergebnisse sehr gut übereinstimmen mit den Forderungen der nach CUSHMANN'S Hypothese aufgestellten Symbole.

Das Symbol:



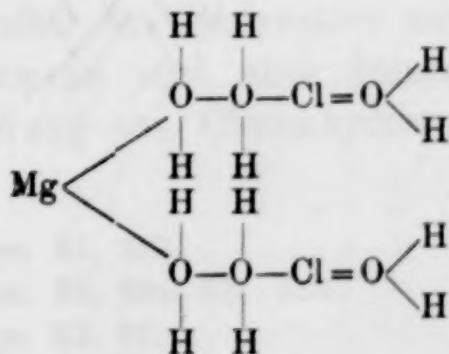
erklärt die beobachtete leichte Entwicklung von Wasser und das Fehlen jeder Zersetzung des Chlorids bei der Entwässerung bis 100°; es existiert auch kein Grund, weshalb irgend eine besondere Wirkung auftreten sollte, wenn die Entwässerung im Chlorwasserstoff ausgeführt wird.

Das Symbol:



zeigt die Tatsache, dafs das Wasser aus dem Salz nicht ohne gleichzeitige Abgabe von Chlorwasserstoff wenigstens in der primären Reaktion stattfinden kann. Es liegt auch die Vermutung nahe, dafs eine Vergrößerung der Konzentration des Chlorwasserstoffs die Entwässerung des Salzes verzögert, wie beobachtet wurde.

Das Symbol:



zeigt, daß ein Drittel des Wassers aus dem Salz leicht und ohne hydrolytische Einwirkung entfernt werden kann. Später wird die Chlorwasserstoffatmosphäre die Stabilität des nunmehr mit 4 Wassermolekülen auftretenden Chlorids erhöhen und so die Entwässerung vermindern im Verhältnis zu der Entwässerung in Luft, wie zwischen 100° und 130° beobachtet wurde. Ist die Grenze der Stabilität einmal überschritten, so hängt die Entwässerungsgeschwindigkeit von dem Vorherrschen der primären Reaktion unter Zersetzung und Abgabe von Wasser und Chlorwasserstoff oder der sekundären Reaktion des Chlorwasserstoffs auf das verbleibende Oxyd oder Hydroxyd ab. Ist die sekundäre Reaktion vorherrschend, so wird die Entwässerungsgeschwindigkeit in der Atmosphäre von Chlorwasserstoff größer sein, wie auch bei sechs oder sieben Versuchen bei Temperaturen zwischen 120° und 215° gefunden wurden.

Es scheint demnach, daß die Erscheinung der Entwässerung wasserhaltiger Chloride sowohl in der Atmosphäre von Chlorwasserstoff als auch beim Erhitzen in Luft einen plausiblen Ausdruck findet durch die Hypothese der wechselnden Stellung des Wassers im Molekülkomplex, wie sie von CUSHMAN unter der Annahme vom vierwertigen Sauerstoff vorgeschlagen wurde. Das Verhalten wasserhaltiger Chloride in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff kann in manchen Fällen dazu benutzt werden, das zum Komplex des Salzes gehörige Wasser zu unterscheiden von dem äußerlich gebundenen Wasser.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1904.

Studien über Metallhydroxyde I.

Von

H. W. FISCHER.

Über die Auflösung von Chromhydroxyd in Laugen.

Vor einiger Zeit haben W. HERZ und ich¹ eine Untersuchung über die Auflösung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in Laugen ausgeführt und unsere Ergebnisse dahin zusammengefaßt, daß das Chromhydroxyd in Laugen kolloidal gelöst ist. Zu dieser Anschauung kamen wir durch die Beobachtung, daß die alkalische Lösung, (besonders in Barytlauge) durch Elektrolyte gefällt werden konnte, daß die Leitfähigkeit der Lösung durch Ausfällung des Chromhydroxydes nach dem Erwärmen nicht verändert wurde, und daß eine aus Chromchlorid durch Lauge hergestellte Lösung gegen reines Wasser nicht dialysierte. Die Auffassung, daß hier eine kolloidale Lösung vorlag, wurde noch wahrscheinlicher durch einige unmittelbar zuvor erschienene Arbeiten von HANTZSCH und RUBENBAUER,² die bei anderen Hydroxyden unter analogen Verhältnissen zu einem ähnlichen Schlusse gekommen waren. Kurze Zeit darauf vertrat KREMANN³ die Anschauung, daß die alkalischen Chromhydroxydlösungen ein Chromit enthielten, wozu ihn Überführungs- und Dialysatorversuche veranlaßten, bei denen es sich gezeigt hatte, daß das Chromhydroxyd mit dem elektrischen Strome wanderte und durch die Membran dialysierte, wenn das Aufsengefäß des Dialysators mit Lauge gefüllt war. Die Versuche von KREMANN sind aber keineswegs bindend. Daß die elektrische Wanderung von Chromhydroxyd nicht gegen das Vor-

¹ Z. anorg. Chem. 31, 352.

² Z. anorg. Chem. 30, 284. 331. 338.

³ Z. anorg. Chem. 33, 87.

handensein einer kolloidalen Lösung spricht, wurde bald nachher von BREDIG¹ hervorgehoben, der darauf hinwies, daß Kolloide mit dem Strome zu wandern vermögen. Daß die Dialysatorversuche aber nicht gegen unsere Ansicht geltend gemacht werden können, liegt daran, daß KREMANN² seine Lösungen nicht aus grünem Chromchlorid, sondern aus Chromalaun herstellte, welches wie HERZ und ich bereits³ hervorgehoben haben, zu Dialysatorversuchen ungeeignet ist, weil der Alaun Chromschwefelsäuren bildet, die diffundieren. Dazu kommt noch, daß der Chromalaun zu der Reihe der blauen Chromsalze gehört, die in ihren Eigenschaften von denen der grünen Salze völlig verschieden sind. Wählt man grünes Chromchlorid als Ausgangsmaterial, so findet während 36 Stunden auch gegen Natronlauge im Aufsengefäß keine Dialyse statt. Später auftretende geringe Mengen von Chrom im Aufsengefäß sind auf Undichtigkeiten in der Membran zurückzuführen, deren Struktur durch die Lauge allmählich zerstört wird.

Ich glaube, durch diese Ausführungen gezeigt zu haben, daß die von HERZ und mir früher ausgesprochene Ansicht über die Natur alkalischer Chromhydroxydlösungen aufrecht erhalten werden kann.

Über die Lösung des Kupferhydroxyds in Laugen.

Einer Anregung von Herrn Dr. SPIEGEL folgend, habe ich versucht, die Lösungen von Kupferhydroxyd in Alkalihydroxyden und -karbonaten zu untersuchen. Bei Prüfung des Einflusses der Komponenten des Systems auf die gelöste Menge ergab sich, daß sich Kupferhydroxyd sowohl in Natriumhydroxyd wie in Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat löst.

Die Löslichkeit in reiner Lauge war zunächst für mich von besonderem Interesse, da ich darin eine Analogie zu den Lösungen von Chromhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd zu sehen glaubte.

Zunächst wurde versucht, einen ungefähren Einblick in den Zusammenhang zwischen der Konzentration der Lauge und der Menge des gelösten Kupferhydroxyds zu gewinnen.

¹ Z. anorg. Chem. 34, 202.

² Herr Dr. KREMANN war so freundlich, Herrn Privatdozenten Dr. HERZ brieflich von diesem Unterschied zwischen seiner und unserer Versuchsanordnung Kenntnis zu geben.

³ Z. anorg. Chem. 31, 356.

Die zu diesem Zwecke benutzte Methode war folgende:

Eine kalibrierte Glasröhre stand durch einen Gummischlauch mit einer spitz ausgezogenen Glasröhre in Verbindung, die durch die Bohrung eines Gummistopfens führte. Ein Glashahn gestattete oder verhinderte den Austritt von Flüssigkeit aus der kalibrierten Röhre. Der Stopfen paßte in den Hals einer Reihe ERLÉNMEYER-Kölbchen; eine feine Bohrung sorgte für den nötigen Luftzutritt. Der Versuch wurde so angestellt, daß in den ERLÉNMEYER so schnell als möglich eine bestimmte Menge Lauge einpipettiert, dann der Stopfen aufgesetzt und aus der Bürette Kupfersalzlösung zufließen gelassen wurde, bis ein bestimmter Trübungsgrad erreicht war. Der Punkt der beginnenden dauernden Trübung wurde deshalb nicht gewählt, weil er im hohen Grade von der Zusatzgeschwindigkeit des Kupfersalzes abhängig ist. Die Trübung wächst dann bei weiterem Zusatz zunächst nicht erheblich. Ist aber einmal ein bestimmter Punkt erreicht, so genügen wenige Tropfen Kupfersalzlösung, um die Flüssigkeit beinahe undurchsichtig zu machen. Da die Messungen keine absoluten Werte, sondern nur untereinander vergleichbare ergeben sollten, war die Wahl des Endpunktes der Titration gleichgültig. Er wurde bestimmt durch das Undeutlichwerden der Schrift einer bestimmten Schriftprobe, wobei durch richtige Wahl der Flüssigkeitsmengen für eine angenäherte Konstanz der Schichtdicke gesorgt wurde. Die angewandten Laugen waren durch Auflösung von KAHLBAUMSchen Natron- und Kalihydrat gewonnen worden, weil ihre Darstellung aus Metall und Wasser wegen der Höhe der notwendigen Konzentration nicht für ratsam gehalten wurde, und andererseits spätere Versuche zeigten, daß ein geringer Karbonatgehalt für meine Versuche nicht störend wirkte. Die Natronlauge war 10.3, die Kalilauge 7.1 fach normal.

Die Versuche sind so berechnet, daß in der nachfolgenden Tabelle unter: „Gesamtvolumen“ die Anzahl Cubikzentimeter stehen, auf welche die in 10 ccm Natronlauge von 10.3 resp. Kalilauge von 7.1 facher Normalität vorhandenen Mengen Na oder K nach beendeter Titration verdünnt sind; in der zweiten Kolumne stehen die Anzahl Cubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n Kupfersalzlösung, die durch die Lauge in Lösung gehalten wurden.

(S. Tabelle I, S. 42.)

Aus diesen Versuchen scheint mir hervorzugehen, daß die Löslichkeit des Kupferhydroxyds mit fallender Konzentration der

Tabelle I.

NaOH			KOH		
24	Gesamtvol.	14 ccm CuSO_4 $\frac{1}{10}$ n.	20	Gesamtvol.	9.6 CuSO_4 $\frac{1}{10}$ n.
32	"	11.6 "	30	"	8.5 "
50	"	9.5 "			
58	"	8.7 "			

Base fällt. Mit Kupfernitrat wurden ähnliche Versuche ausgeführt. Da Sulfationen in hohem Grade fällend auf Kolloide wirken, so erschien es nicht ausgeschlossen, daß bei Verwendung von Kupfernitrat die Löslichkeit steigen würde. Aber dieser Fall trat nicht ein, wie der folgende Versuch zeigt:

10 ccm $\text{Na}(\text{OH})$ lösen 14.5 ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Es erhob sich nunmehr die Frage, welchen Einfluß ein Zusatz von Natriumkarbonat auf die Menge des aufgenommenen Hydroxyds hat. Benutzt wurden bei Zimmertemperatur gesättigte Lösungen von Na_2CO_3 und K_2CO_3 .

Tabelle II.

NaOH		Na_2CO_3	CuSO_4	Gesamtvol.	KOH		K_2CO_3
20 ccm	5 n.	4 ccm	11.5 ccm	36 ccm	20 ccm	3.5 n.	4 ccm
20	"	10 "	10.4 "	41 "	20	"	10 "
40	"	8 "	8.8 "	65 "			
40	"	20 "	7.5 "	75 "			
			8.6 ccm	32 ccm			
			8 "	40 "			

Wenn man in Tabelle I und II die Versuche mit gleichem Gesamtvolumen (denn die Basenmengen sind ja stets gleich) vergleicht, so zeigt sich, wie gering der Einfluß des Karbonatzusatzes auf die Löslichkeit des Kupferhydroxyds ist. Die Zahlen bleiben stets unter denen, die für die in Tabelle I angewandte Menge Base allein erhalten werden, so daß der Zusatz von Karbonat nur wie eine Verdünnung zu wirken scheint. Vielleicht findet das Ausbleiben der Löslichkeitserhöhung darin seinen Grund, daß durch die hohe schon vorhandene Konzentration des Na- oder K-hydroxyds die Dissoziation oder Hydrolyse des Natriumkarbonats zurückgedrängt und dadurch die Bildungsgeschwindigkeit basischer Karbonate sehr verkleinert wird.

Über das allgemeine Verhalten der karbonatfreien Lösungen ist folgendes zu sagen. Ihre Farbe ist tief violettblau. In stärkerer

Schicht löschen sie Rot, Orange, Gelb, einen Teil des Grün und das äußerste sichtbare Violett aus. Fluoreszenz oder Opaleszenz wurden nicht beobachtet. Sie lassen beim Stehen sehr bald den größten Teil des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ausfallen; etwas scheint länger suspendiert zu bleiben. Beim Kochen wird das gesamte Hydroxyd niedrigerissen. Baryumsulfat scheint auf die Geschwindigkeit der Ausfällung ohne Wirkung zu sein. Beim Filtrieren bleibt sämtliches $\text{Cu}(\text{OH})_2$ auf dem Filter, der geringe Betrag der Löslichkeit, und die Unfiltrierbarkeit solcher Lösungen scheint auf eine Suspension, wie solche ja in Natronlauge nichts Seltenes sind, hinzudeuten, nur daß diesmal die Menge des suspendierten Hydroxyds immerhin eine nicht ganz unerhebliche ist.

Die Lösungen dagegen, bei denen das Karbonat an dem Lösungsvorgange in stärkerem Grade beteiligt ist, bieten durchaus das Bild einer gelösten Verbindung. Zwar wird auch hier durch Erhitzen alles ausgefällt, doch sind die Lösungen gut filtrierbar und scheiden beim Stehen einen kristallisierten Körper aus; mir erschien aber eine nähere Untersuchung dieses schwierigen Gebietes der basischen Kupferkarbonate vorläufig als nicht aussichtsreich.

Über die Löslichkeit von Chromhydroxyd in Chromchlorid.

Um über die Lösungen von Metallhydroxyden weitere Gesichtspunkte zu gewinnen, begann ich damit, die Auflösung von Chromhydroxyd in Chromchlorid zu untersuchen. Es ist bekannt, daß sich gewisse Metallhydroxyde in ihren Salzen auflösen, was GRAHAM und andere¹ zur Herstellung einer ganzen Zahl von Metallhydroxydhydrosolen benutzt haben.

Diese Versuche sind meinen älteren insofern entgegengesetzt, als ich früher das System: Chromhydroxyd (schwache Säure) und Natronlauge (starke Base) studiert hatte, während jetzt das umgekehrte System Salzsäure (starke Säure) und Chromhydroxyd (schwache Base) zur Untersuchung gelangte. Die zur Reaktion nötige Salzsäure stammte aus dem Chromichlorid, dessen Lösung durch Hydrolyse freie Säure enthält, wie ja in den analogen Fällen des Aluminium-

¹ GRAHAM, *Phil. Trans.* 1861, 183. — E. A. SCHNEIDER, *Lieb. Ann.* 252, 372.

und Eisenchlorids die Hydrolyse durch LEY¹ und PICCINI und GOODWIN² gemessen worden ist.

Das zu meinen Versuchen nötige Chromhydroxyd stellte ich derart her, daß ich grünes $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (dargestellt aus CrO_3 durch Reduktion mit Salzsäure) in Wasser löste, mit Ammoniak in der Kälte fällte und durch Dekantieren auswusch. Das so erhaltene Hydroxyd wurde zu einer wässerigen Lösung von rotem CrCl_3 , das durch Zusatz von CrCl_2 in Lösung gebracht worden war, gesetzt, dann fünf Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt, mehrere Stunden stehen gelassen und filtriert. Die Flüssigkeit ging zunächst trübe durch das Filter und wurde dann durch das mit dem übriggebliebenen Niederschlage bedeckte Filter solange hindurchgegossen, bis das Filtrat klar erschien. Dann wurden je 10 ccm abpipettiert und quantitativ Chrom und Chlor bestimmt. Aus der gefundenen Chlormenge kann man die Menge des vorhandenen Chromchlorids berechnen. Die Differenz zwischen der gesamten vorhandenen Chromoxydmenge und der dem Chromchlorid entsprechenden liefert dann die Menge des aufgelösten Hydroxyds.

Tabelle III.

In 10 ccm Lösung:	I.	II.	III.
Gefundenes Cr_2O_3	0.0432 g	0.1013 g	0.2066 g
Gefundenes AgCl	0.1871 ³ g	0.463 ³ g	1.022 g
Berechnetes CrCl_3	0.0641 g	0.1705 g	0.3766 g
Berechnetes gelöstes Cr(OH)_3	0.014 g	0.027 g	0.035 g
Gelöstes Cr(OH)_3			
CrCl_3	0.2	0.16	0.09

Aus diesen Angaben geht hervor, daß die Löslichkeit des Hydroxydes nicht der Konzentration des Chlorids einfach proportional ist. Die gelösten Mengen sind nicht bedeutend und beruhen wahrscheinlich auf der Bildung eines basischen Chlorids, wie der folgende Dialysatorversuch andeutet:

Eine Chromhydroxydhaltige Chromchloridlösung wurde einer fünftägigen Dialyse gegen verdünntere Chromchloridlösung unterworfen und die Abweichung von dem Verhältnis von $\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{6\text{AgCl}}$ vor und nach der Dialyse in der Außenflüssigkeit bestimmt.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 30, 210.

² Zeitschr. phys. Chem. 21, 4.

³ Kontrollanalysen hatten bei I 0.1878 g und bei II 0.4625 g ergeben.

	Vor	und nach der Dialyse.
$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{6\text{AgCl}}$	$= 0.181^1$	0.185

Der Zuwachs beträgt über 2⁰/₀. Es ist also Chromhydroxyd durch die Membran hindurchdiffundiert.

Hervorzuheben ist, daß diese Lösungen außerordentlich beständig sind; das Chromhydroxyd konnte aus ihnen weder durch zahlreiche Elektrolyte noch durch anhaltende Erwärmung (achttagiges Erhitzen auf dem Wasserbade) gefällt werden. Die Farbe einer hydroxydhaltigen Lösung ist die einer Chromchloridlösung. Das Gesamtbild der hier geschilderten Erscheinungen spricht wohl dafür, daß das Chromhydroxyd als Verbindung in Lösung geht, entsprechend der Umsetzungsgleichung $\text{Cr}(\text{OH})_3 + n\text{HCl} = \text{Cr}(\text{OH})_{3-n}\text{Cl}_n + n\text{H}_2\text{O}$. Andererseits muß eine solche Lösung aber auch Chromhydroxyd als Kolloid enthalten, denn es ist ja bekannt, daß aus solchen Lösungen von Chromhydroxyd in Chromchlorid Chromhydroxydhydrosol hergestellt werden kann². Diese Tatsache zeigt, daß die Löslichkeit eines Körpers gleichzeitig sowohl auf der Bildung eines Kolloides, wie einer Verbindung beruhen kann.³ Infolge der intensiven Färbung der Lösung und der Verwickelungen, die durch die Existenz der beiden durch ihre Dissoziations- und Hydrolyisationsverhältnisse verschiedenen miteinander im Gleichgewicht befindlichen Chromichloride⁴ bedingt sind, erschienen mir quantitative Messungen sehr schwer⁵, und ich hielt es daher für richtiger, zunächst die Verhältnisse bei einem analogen, aber einfacheren Beispiele zu untersuchen. Dazu wählte ich das System Aluminiumchlorid-Aluminiumhydroxyd.

¹ In reinem CrCl_3 ist das Verhältnis $\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{6\text{AgCl}} = 0.177$. Der höhere Gehalt an Cr_2O_3 in meiner Anfangslösung rührt von dem zur Auflösung benutzten CrCl_2 her.

² GRAHAM, *Phil. Trans.* 1861, 183.

³ Diese Anschauung kann vielleicht von KREMAN (l. c.) und COTTELL, *Zeitschr. phys. Chem.* 42, 420, zur Erklärung der von ihnen beobachteten Tatsachen bei einer Lösung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in Laugen benutzt werden.

⁴ WERNER und GUBSER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 1579.

⁵ Diese quantitativen Messungen sind unterdessen von mir in Angriff genommen worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß frisch gefälltes Hydroxyd eine viel größere Löslichkeit als gealtertes besitzt.

Über die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumchlorid.

Das zu meinen Versuchen nötige AlCl_3 stellte ich, ähnlich wie LEY¹ durch Einleiten von Salzsäuregas in eine gesättigte wässrige Lösung von KAHLBAUMSchen wasserhaltigem Aluminiumchlorid dar. Der grobkörnige Niederschlag wird durch einen Platinkonus abgesaugt und mit rauchender Salzsäure gewaschen. Diese Methode wurde deshalb gewählt, weil es nur auf diese Weise möglich ist, grofse Massen eisenfreien Aluminiumchlorids darzustellen. Es mufs darauf geachtet werden, dafs die Salzsäure sehr konzentriert ist, weil sonst beim Auswaschen sehr erhebliche Mengen Aluminiumchlorid gelöst werden. Das Präparat wurde dann im Exsikkator über Chlorcalcium und Kalkoxyd solange gehalten, bis es nicht mehr nach Salzsäure roch. Das Aluminiumhydroxyd stellte ich aus diesem Chlorid durch Fällung in der Kälte mit Ammoniumhydroxyd dar und dekantierte durch Abhebern in hohen und engen Bechergläsern bis zur minimalen Chlorreaktion, was mehrere Tage Zeit erfordert.

Zur Herstellung einer Lösung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in AlCl_3 wurde zu dem in Wasser aufgeschlämmten Aluminiumhydroxyd bei 61.3° ² Aluminiumchloridlösung gegossen, wobei sich zeigte, dafs sehr grofse Mengen von Aluminiumhydroxyd in Lösung gingen. Es gelang mir nicht, eine bestimmte Grenze für die Aufnahmefähigkeit einer Aluminiumchloridlösung für Aluminiumhydroxyd festzustellen.

Sehr leicht erhält man Lösungen, die 10mal mehr Aluminium enthalten, als ihrem Chlorgehalte entspricht. Zur Probe gebe ich folgende Analyse:

Gefunden: AgCl 0.1917 g n 6 AgCl = 0.0223
 Al_2O_3 0.2246 g n Al_2O_3 = 0.2198.

Die so erhaltenen Flüssigkeiten sind im durchfallenden Lichte gelbrot opaleszierende, durchscheinende, im auffallenden Lichte

¹ LEY, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 220.

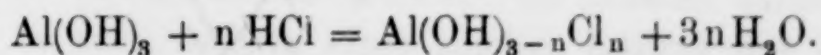
² Die Temperatur 61.3° wurde gewählt, weil später Messungen der Hydrolyse durch Methylacetatkatalyse in der Wärme ausgeführt werden mufsten. Zur Erreichung einer konstanten Temperatur von 61.3° benutzte ich einen Schüttelthermostaten aus Eisenblech, dessen Wände mit dickem Tuche umkleidet waren, der Boden war gegen Wärmeausstrahlung durch eine dicke Asbestplatte mit Löchern für die Brenner versehen; ein zweiteiliger mit Tuch überzogener Deckel und eine Schicht flüssigen Paraffins verhinderten die Verdampfung des Wassers. Zur Einstellung der Temperatur diente ein dreirohriger mit Toluol gefüllter Regulator.

milchweisse Lösungen, die nur wenig $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthalten, wenn sie noch durchsichtig sind. Im ganzen scheint es, als wenn die Opaleszenz und die Durchsichtigkeit weniger von der Konzentration als von dem Alter des benutzten Hydroxyds abhängen. Diese Lösungen setzten auch bei wochenlangem Stehen im Thermostaten bei 61.3° nicht ab, fügte man dagegen zu einer verdünnteren durchsichtigen Lösung Baryumsulfat, so ging die Opaleszenz fast augenblicklich verloren, die Lösung wurde trüb, milchweiss und undurchsichtig. Das Absetzen ging auch jetzt noch sehr langsam vor sich, doch war nach einigen Tagen deutlich zu sehen, daß die oberen Schichten klar wurden. Während dieses Verhalten dem einer koloidalen Lösung entspricht, gelang es mir doch auch nachzuweisen, daß selbst in den klargewordenen Lösungen mehr Aluminiumhydroxyd ausfällbar ist, als der Formel AlCl_3 entspricht. Zu diesen Versuchen konnten allerdings nicht wie oben behandelte Lösungen benutzt werden, da das Absetzen zu langsam vor sich ging, sondern es wurden ähnliche mit Baryumsulfat versetzte Lösungen mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann in der Kälte stehen gelassen, worauf der Niederschlag sich innerhalb 24 Stunden so gut absetzte, daß die darüberstehende Flüssigkeit abpipettiert werden konnte. So fand ich:

I.	AgCl	1.4710	Normalität	6 AgCl	0.1710
	Al_2O_3	0.2079	„	Al_2O_3	0.2031
II.	AgCl	1.7332	„	6 AgCl	0.2015
	Al_2O_3	0.222	„	Al_2O_3	0.2172.

Auf größere Genauigkeit können diese Zahlen keinen Anspruch erheben, weil auf Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Temperatur keine Rücksicht genommen worden ist.

Diese Versuche zeigen, daß beim Aluminiumhydroxyd ein kleiner Teil als Verbindung in Lösung geht entsprechend einer oben beim Chromhydroxyd gegebenen Gleichung:



Der größte Teil dagegen ist kolloidal gelöst.

Diese Angaben beziehen sich aber nur auf Lösungen, welche mit „gealtertem“ $\text{Al}(\text{OH})_3$ dargestellt wurden. Nach einer anderen Methode hergestellte Lösungen verhalten sich ganz anders, worüber ich in Kürze zu berichten hoffe.

Zur Prüfung der Veränderungen, welche eine Lösung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Chlorid erfährt, wenn das kolloidal gelöste Hydroxyd durch BaSO_4 ausgefällt wird, wurde durch die Methylacetatkatalyse die H^+ -Ionenkonzentration der Lösung vor und nach dem Zusatz von BaSO_4 gemessen.

Eine ca. $\frac{1}{10}$ n. AlCl_3 -Lösung wurde mit ziemlich viel $\text{Al}(\text{OH})_3$ versetzt und unter gelegentlichem Schütteln sieben Tage lang bei 61.3° im Thermostaten gehalten.¹ Dann wurden je zwei gleiche Mengen in zwei Flaschen abpipettiert und gleiche Mengen Methylacetat hinzugesetzt. In die eine Flasche wurde BaSO_4 gegeben, während die andere ohne einen solchen Zusatz blieb. Dann wurden von Zeit zu Zeit 5 ccm abpipettiert und titriert. Bemerken möchte ich, daß die Titrationen nicht sehr scharfe Umschläge geben, weil jeder Tropfen überschüssige Lauge zur Bildung von Aluminaten verwandt wird, andererseits das ausfallende $\text{Al}(\text{OH})_3$ die Eigenschaft hat, das als Indikator verwandte Phenolphthalein mitzureißen, so daß die Lösung farblos ist, während der Niederschlag gefärbt wird.

Das Ergebnis der Versuche war folgendes:

Versuch I.				Versuch II.			
t	ohne BaSO_4 a	mit BaSO_4 b	a - b	t	ohne BaSO_4 a	mit BaSO_4 b	a - b
0	12	12.2	-0.2	0	13.5	13.5	0.0
1 ^h 30'	16.7	17.3	-0.6	6 ^h 10'	20.3	20.3	0.0
2 ^h 40'	18.8	19.6	-0.8	21 ^h	35	35.1	-0.1
3 ^h 40'	20.3	21.3	-1.0	47 ^h	48	42	+6
8 ^h 30'	29.2	28.6	+0.6				
21 ^h 30'	44	42	+2				
	ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $\frac{1}{10}$ n.	ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$			ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$	ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$	
5 ccm Methylacetat auf 50 Aluminiumhydroxyd-Aluminiumchloridlösung.				5 ccm Methylacetat auf 100 Aluminiumhydroxyd-Aluminiumchloridlösung.			

Bei Versuch I sieht man aus den Zahlen der Tabelle, daß die Reaktion in der Flasche mit Baryumsulfat zunächst schneller ver-

¹ Diese hohe Temperatur mußte gewählt werden, weil Vorversuche bei niedrigerer Temperatur einen zu langsamen Reaktionsverlauf ergeben hatten. — Die Zuckerinversionsmethode als Maß für die Konzentration der Wasserstoffionen anzuwenden, war mir infolge eines Augenfehlers nicht möglich.

läuft, wie in der anderen. Diese Erscheinung hat ihren Grund darin, daß das zum Ausfällen des Aluminiumhydroxyds benutzte Baryumsulfat (bezogen von KAHLBAUM) trotz wiederholten Auskochens mit Wasser etwas säurehaltig war.

Bei Versuch II wurde gemahlener, ganz säurefreier Baryt benutzt, wo bis $t = 21$ Stunden die Reaktion gleich schnell in beiden Flaschen verlief. Die Betrachtung der vollständigen Versuchsreihe lehrt weiterhin, daß bei beiden Versuchen schließlich in der Flasche mit Baryumsulfat eine Verzögerung der Reaktion eintritt. Besonders deutlich zeigt dies Versuch I. Während bis $t = 3$ Stdn. 40 Min. die beschleunigende Wirkung der Schwefelsäure überwiegt, hat bei $8\frac{1}{2}$ Stunden der verlangsamende Prozeß das Übergewicht erlangt. Dieser braucht also bis zur vollen Entwicklung seiner Wirkung eine nicht unbedeutende Zeit.

Eine ausreichende Erklärung für den Rückgang der H^+ -Ionenkonzentration vermag ich nicht anzugeben; möglicherweise ist die Veränderung des Mediums durch die Ausflockung die Ursache hierfür.

Die Tatsache des geringen H^+ -Ionenrückganges beweist die bereits S. 47 ausgesprochene sehr wahrscheinliche Annahme, daß die Hauptmenge des $Al(OH)_3$ kolloidal gelöst ist. Wenn man nämlich einerseits die großen Mengen Aluminiumhydroxyd beobachtet, die durch Baryumsulfat ausgefällt werden können, während man andererseits bedenkt, daß durch diesen Ausfall nur ganz minimale Konzentrationsänderungen der H^+ -Ionen hervorgerufen werden, so scheint die Annahme wohl ausgeschlossen, daß das Inlösenhalten des Aluminiumhydroxyds durch das Aluminiumchlorid und die Ausfällung in der Existenz und der Zerstörung einer chemischen Verbindung seinen Grund haben kann, da diese ja in einer engen, durch das Massenwirkungsgesetz gegebenen Beziehung mit den übrigen in Lösung befindlichen Verbindungen stehen müßte. Dazu kommt noch, daß die Zerstörung einer etwaigen basischen Verbindung eine Vermehrung, nicht aber eine Verminderung der H^+ -Ionenkonzentration zur Folge haben müßte. Es scheint darum die Annahme sicher zu sein, daß in einer solchen Lösung nur ein kleiner Teil des Aluminiumhydroxyds als Verbindung in Lösung ist, während der weitaus größte sich als Kolloid löst. Das ist um so auffälliger, als bei der Auflösung von Aluminiumhydroxyd in Laugen die Existenz wohldefinierter Verbindungen sichergestellt ist,¹ und

¹ NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* 15, 694. — HERZ, *Z. anorg. Chem.* 25, 158.
Z. anorg. Chem. Bd. 40.

ich selbst in meiner in Kürze zu veröffentlichenden 2. Mitteilung über basische Aluminiumchloridverbindungen berichten werde.

Ich beabsichtigte schliesslich ähnliche Versuche über Eisenhydroxyd in Eisenchloridlösung anzustellen; die Ausführung scheiterte aber daran, dass selbst sublimiertes, in Wasser gelöstes FeCl_3 spontan einen gelben Niederschlag ausscheidet, der wahrscheinlich ein Hydroxyd darstellt, und dass ich andererseits keinen für die Bestimmung der Methylacetatkatalyse geeigneten Indikator finden konnte. Auf die Überwindung dieser Übelstände viel Zeit und Mühe zu verwenden, lag um so weniger Grund vor, da das Nötige über die Verhältnisse in Eisenchloridlösungen bereits durch eine Arbeit von GOODWIN bekannt ist.

Meine in dieser Abhandlung angestellten Versuche sind stets mit gealtertem Hydroxyd angestellt worden: durchaus andere Ergebnisse liefern Versuche, die ich neuerdings mit vielleicht wenige Bruchteile einer Sekunde altem Hydroxyd gemacht habe.

Die Ergebnisse von S. 46—49 sind, dass sich altes Aluminiumhydroxyd in grossen Massen kolloidal in Aluminiumchlorid auflöst, sich aber nebenbei wohl auch etwas basisches Chlorid bildet; altes Chromhydroxyd dagegen löst sich wie auf S. 43—44 ausgeführt worden ist, nur in geringen Mengen, wohl hauptsächlich auf Grund der Bildung eines basischen Chlorids; doch spricht der GRAHAMSCHE Dialysatorversuch auch für die Existenz eines Kolloids in der Lösung.

Ähnlich sind die Ergebnisse bei der Lösung der beiden Hydroxyde in Laugen. Während sich sogar getrocknetes $\text{Al}(\text{OH})_3$ in erheblichen Mengen löst, ist einigermassen altes Chromhydroxyd in diesen überhaupt unlöslich.

Theoretisches.

Um allgemeine Gesichtspunkte über die hier geschilderten recht komplizierten Verhältnisse zu gewinnen, sollen zuerst einige Angaben über ähnliche in der Literatur beschriebene Fälle zusammengestellt werden.

Hierher gehören nach Versuchen von HANTZSCH und RUBENBAUER¹ die Lösungen von Zink-, Beryllium-, Aluminium-, Blei- und Stannihydroxyd in Laugen. Während sich beim Zink- und Berylliumhydroxyd kaum Spuren einer Verbindung nachweisen lassen, ist in alkalischen Blei- und Zinnoxidullösungen weitaus die grösste Menge als nicht hydrolysiertes Alkaliplumbit und Stannit enthalten.

¹ l. c.

Im umgekehrten System — starke Säure, schwache Base — scheint ein beinahe ähnlich extremer Fall fast wie beim Chromhydroxyd in Natronlauge, d. h. fast nur kolloidale Lösung durch GOODWIN¹ bei Eisenhydroxyd in Eisenchlorid aufgefunden zu sein, der nachwies, daß die äquivalente Leitfähigkeit der Lösung allmählich auf den Wert für Salzsäure steigt. Außerdem zeigen die Versuche von GRAHAM² und von W. BILTZ³, dem es gelang, durch einfache Dialyse aus den Nitraten die, wenn auch nicht ganz von Salpetersäure freien Hydrosole des Chromi-, Ferri-, Stanni-, Aluminium-, Wismut-, Ceri-, Thorium- und Zirkoniumhydroxyds darzustellen, wie verbreitet die Tendenz solcher Verbindungen ist, unter Bildung einer Pseudolösung teilweise oder auch vollständig zu zerfallen.

In diesen Fällen handelt es sich stets um Verbindungen, die der Hydrolyse in hohem Grade unterworfen sind, so daß ein Zusammenhang zwischen der Hydrolyse und der Fähigkeit, zugleich als Verbindung und als Kolloid in Lösung zu gehen, wohl meines Erachtens bestehen muß.

In einem gewissen Gegensatze zu den „Edelkolloiden“, die durch minimale Elektrolytmengen gefällt werden, zeigen die hier betrachteten Körper gegen solche, z. B. Säuren, Basen, zahlreiche Salze große Unempfindlichkeit, während ihre Ausfällung durch gewisse Körper, z. B. Baryumsulfat, immerhin noch beschleunigt wird.

Ein Säure- resp. Basezusatz begünstigt sogar die Bildung des Kolloids aus dem am Boden liegenden Hydroxyd. Durch Vermehrung der Konzentration der Base oder Säure wird das Kolloid beständiger, d. h. es scheidet sich Hydroxyd langsamer aus Lösungen mit großem Überschuss von Lauge ab, als aus solchen, bei denen das Verhältnis Lauge zu Kolloid klein ist.

Wir wollen die entsprechende starke Säure oder Base den Kolloidalisator nennen. Diese die Kolloidalisierung begünstigende Wirkung des Kolloidalisators ist der Punkt, der einer Erklärung bedarf.

Zur Erklärung ziehen wir folgende Tatsachen und Überlegungen heran:

1. Die Salze, die sich aus dem Kolloidalisator und dem Metallhydroxyd bilden, sind der Hydrolyse im hohen Grade unterworfen.

¹ l. c.

² l. c.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 4433.

2. Das ursprüngliche Hydroxyd muß leichter chemisch angreifbar sein als das Kolloid und das Hydrogel.

Der zweite Satz kann durch folgende Überlegung bewiesen werden: Wenn man z. B. zu Natronlauge ein paar Tropfen Chromchloridlösung hinzutropfen läßt, so sieht man zunächst eine Abscheidung von Chromhydroxydflocken, die beim Umschütteln verschwinden und sich in der Lösung als Kolloid vorfinden.

Es bildet sich also zunächst das Hydroxyd, dann das Kolloid. Nach dem OSTWALDSchen Satze, daß sich immer der unbeständigste Körper zuerst bildet, ist das Chromhydroxyd unbeständiger als das Kolloid. Wäre nun das Kolloid chemisch leichter angreifbar als das Hydroxyd, so würde sich folgender Versuch ausführen lassen müssen:

Man setze zu einer kolloidalisatorhaltigen Lösung, z. B. Salzsäure, ein Kolloid $X(OH)_n$. Dann bildet sich teilweise eine Verbindung aus dem Hydroxyd und dem Kolloidalisator. Diese zerfällt wieder hydrolytisch in $X(OH)_n$ und den Kolloidalisator. $X(OH)_n$ scheidet sich in der unbeständigsten Form, dem Hydroxyd, ab, wodurch der Kolloidalisator frei wird. Er kann zur neuen Salzbildung entweder mit dem Kolloid oder dem Hydroxyd zusammentreten, und da laut Voraussetzung das Kolloid die leichter angreifbare Substanz sein soll, geht das Kolloid in Verbindung über; diese wird hydrolysiert und neues Hydroxyd bildet sich wieder. Das hieße: Der unbeständigere Körper bildet sich auf Kosten des beständigeren, was gegen den zweiten Hauptsatz verstößt. Folglich muß unsere Voraussetzung falsch und das Hydroxyd angreifbarer als das Kolloid sein.

Führt man die eben angestellte Betrachtung unter der eben bewiesenen Voraussetzung durch, daß das Hydroxyd angreifbarer als das Kolloid ist, so erhält man eine Vorstellung, wie das Hydroxyd in Kolloid übergeht.

Da man an Stelle der Säure als Kolloidalisator irgend eine starke Base anwenden kann, so läßt sich die analoge Überlegung wie oben ausführen und man kann das Resultat dieser Überlegung so formulieren:

Die Altersform muß sowohl durch Säuren wie durch Basen weniger angreifbar sein als die Anfangsform, was HABER¹ in seiner schönen Arbeit über das Berylliumhydroxyd auch wirklich experimentell gefunden hat.

¹ Z. anorg. Chem. 38, 377.

Da dieselben Betrachtungen auch für Kolloid und Hydrogel angestellt werden können, so muß das Hydrogel schwerer angreifbar als das Kolloid sein, wodurch es verständlich wird, daß aus solchen Lösungen, z. B. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in Lauge sich allmählich das aufgenommene Hydroxyd als Hydrogel abscheidet. Daß diese Abscheidung durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird, ist durch Erhöhung der Geschwindigkeit der verlaufenden Reaktion erklärlich.

Weitere Ergebnisse dieser Anschauungen hoffe ich in Kürze angeben zu können, wenn der experimentelle Teil meiner im Verlauf dieser Abhandlung mehrfach erwähnten neuen Untersuchungen über die Metallhydroxyde vollständig fertiggestellt sein wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat LIEBREICH meinen herzlichsten Dank für die Freundlichkeit zu sagen, mit der er mir die Räume und Hilfsmittel des pharmakologischen Institutes der Universität Berlin zur Verfügung gestellt hat. In gleicher Weise danke ich Herrn Privatdozenten Dr. W. HERZ in Breslau für das grofse Interesse, das er meiner Arbeit auch in der Ferne gewidmet hat.

Berlin, 6. April 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1904.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

I.

**Über den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des
Zinns und des Wismuts.**

Von

G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text.

Die Erfahrungen der letzten Dezennien haben gelehrt, daß der Polymorphismus (die Allotropie) auch bei den Metallen nicht selten vorkommt. Es braucht nur an die Umwandlungen beim Eisen, Nickel, Zinn und verschiedenen Legierungen erinnert zu werden. Berücksichtigt man diese Tatsachen, so erscheint es wahrscheinlich, daß bei einigen Metallen unter höheren Drucken dichtere allotrope Modifikationen entstehen können, besonders ist beim Wismut, welches ja wie Eis unter Kontraktion schmilzt, die Bildung polymorpher Kristallarten analog wie beim Eise zu erwarten. Es stellte sich aber heraus, daß bei bequem zu erreichenden Drucken, bis 3000 kg pro 1 qcm, die Bildung neuer Modifikationen des Wismuts nicht eintritt. Durch diese Erfahrung ist natürlich die Möglichkeit ihrer Bildung bei noch höheren Drucken nicht ausgeschlossen.

Schon früher¹ wurde der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Quecksilbers, Natriums und Kaliums untersucht. Das Verfahren, welches bei diesen Metallen mit tiefliegenden Schmelzpunkten angewandt wurde, konnte bei der Untersuchung des Zinns und des Wismuts nicht angewandt werden, weil der Schmelzpunkt beider Metalle zu hoch liegt, um ein größeres, druckfestes Gefäß auf die Temperatur ihrer Schmelzpunkte zu erhitzen und bei einer Temperatur, die nicht mehr als um einige 0.01° schwankt, zu er-

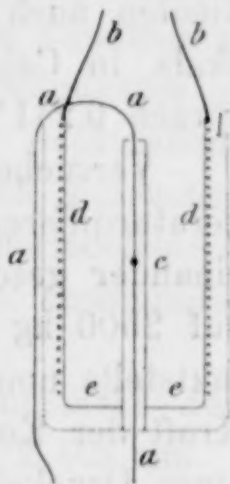
¹ Schmelzen und Kristallisieren von G. T. J. A. BARTH, Leipzig 1903, S. 245—248.

halten. Daher mußte das Versuchsverfahren in folgender Weise abgeändert werden.

Das zu untersuchende Metall wurde in einem kleinen, elektrisch heizbaren Ofen innerhalb des druckfesten Stahlgefäßes geschmolzen und mittels eines Thermoelementes wurde die Abkühlungskurve des geschmolzenen Metalles, also die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit bei der Abkühlung, festgestellt. Der Abkühlungskurve ist die Temperatur des Schmelzpunktes, die sich einige Zeit unveränderlich erhält, zu entnehmen.

Läßt man die Abkühlung des geschmolzenen Metalles unter verschiedenen Drucken von sich gehen, so wird beim Zinn der Schmelzpunkt mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen und beim Wismut zu tieferen Temperaturen verschoben.

Zur Herstellung des elektrisch heizbaren Öfchens wurden einige dünne Glimmerblättchen, *dd*, siehe nebenstehende Figur, um einen Holzzylinder gerollt, der später entfernt wurde, und mit einem Eisendraht von 0.3 mm Durchmesser umwickelt. Darauf wurde der Glimmerboden *ee*, in dem sich eine Öffnung für das durch ein Porzellanröhrchen oder mehrere Glimmerblättchen geschützte Thermoelement *aaaa* aus Platin-Platinrhodium befand, eingesetzt. Die Kontaktstelle *c* des Thermoelementes befand sich mitten im Öfchen. Schließlich wurde das Öfchen von außen mit einer Schicht feuchten Tons überzogen und nach Trocknen derselben mit einigen Glimmerblättchen umwickelt. Das innere Volumen des Öfchens betrug 3 ccm.



Nach dem Einschmelzen des Metalles, mittels eines Stromes von 2—3 Ampère, der durch die Drähte *bb* zugeleitet wurde, wurden die Heizdrähte *bb* mit zwei isoliert durch das obere Verschlussstück des druckfesten Zylinders geführten Kupferdrähten verbunden. Dann wurde das Öfchen in den Druckzylinder gebracht und die beiden Drähte des Thermoelementes durch Schrauben mit Kupferdrähten, die ebenfalls isoliert, aber durch das untere Verschlussstück des Zylinders geführt waren, verbunden.

Nach Füllung des Versuchszyinders mit Rizinusöl, wurden die Metalle unter diesem Öl bei verschiedenen Drucken geschmolzen. In dieser Weise kann man leicht Temperaturen bis zu 400°, während ein Druck von 3000 kg pro 1 qcm herrscht, herstellen und auch

einige Zeit konstant erhalten. Erhitzt man höher, so werden die Versuche nicht ungefährlich, weil in kurzer Zeit so viel Gase als Produkte der trocknen Destillation des Öls sich bilden, daß ihr Druck schon nach wenigen Minuten Heizung auch nach Abkühlung auf Zimmertemperatur 2—400 Atm. beträgt.

Gegen das im geschmolzenen Metall befindliche Thermoelement aus Pt—PtRd wurde ein ebensolches geschaltet. Die Kontaktstelle des letzteren befand sich bei den Versuchen mit Zinn, Schmelzpunkt 241° , in den Dämpfen von siedendem Naphtalin, 217° , und bei den Versuchen mit Wismut, Schmelzpunkt 262° , in den Dämpfen von siedendem Bromnaphtalin, 269° . Diese beiden Dampfbäder dienten auch zur Auswertung eines Teilstriches der Galvanometerskala in Celsius-Graden; 1 Teilstrich der Galvanometerskala entsprach $0.241^{\circ} \pm 0.004^{\circ}$.

Versuche bei Zimmertemperatur ergaben, daß bei einer Temperaturdifferenz von 10° an den beiden Kontaktstellen der gegeneinander geschalteten Thermoelemente eine Drucksteigerung von 1 auf 2500 kg pro 1 qcm in der Flüssigkeit, welche die eine Kontaktstelle umgab, ohne merklichen Einfluß auf die elektromotorische Kraft der Kombination war; es brauchten also Korrekturen wegen eines Druckeinflusses an den Angaben des Galvanometers nicht angebracht zu werden.

Die Kontaktstellen der Pt- und PtRd-Drähte mit den Kupferdrähten tauchten, in Glasröhren eingeschlossen, in das große Wasserbad, in dem sich der Stahlzylinder mit dem Öfchen befand. Nach jeder Druckänderung mußten 15 Minuten verstreichen, bis die Kontaktstellen des Pt—PtRd-Elementes mit den Kupferdrähten im Druckzylinder die Temperatur der Kontaktstellen im Bade angenommen hatten.

Durch den Heizstrom wurde der Magnetismus des Druckzylinders aus Stahl langsam ein wenig geändert, wodurch der Nullpunkt des Galvanometers, das 3 m von dem Stahlzylinder entfernt war, langsam verschoben wurde.

Wismut.

Während der Abkühlung des geschmolzenen Wismuts sank die Temperatur nach Abstellung des Heizstromes um etwa 20° in 15 Sekunden. Nach einer Unterkühlung des flüssigen Metalles um etwa 1° stieg die Temperatur in 10 Sekunden auf ein Maximum, bei dem sich dieselbe 10 Sekunden erhielt, um dann im Verlauf

von weiteren 10 Sekunden langsam um $1-2^{\circ}$ und dann schnell zu fallen. Die Unterkühlungsfähigkeit des geschmolzenen Wismuts änderte sich mit dem Druck zwischen 1—3000 kg nicht merklich. Die maximale Temperatur, bis zu der die Temperatur nach der Unterkühlung stieg, ist als Schmelzpunkt des Wismuts zu betrachten. In der Tabelle 1 sind für je drei beim gleichen Druck ausgeführte Schmelzversuche die Galvanometerstände jener maximalen Temperaturen, der Schmelzpunkte, und deren Mittel verzeichnet. Subtrahiert man von diesen den jeweiligen Nullpunkt des Galvanometers und bildet aus diesen Differenzen die Differenzen für die Drucke p und $p=1$, so erhält man die Änderungen der Schmelztemperaturen in Skalenteilen des Galvanometers für die betreffenden Druckänderungen. Aus diesen ist dann die Änderung des Schmelzpunktes in Graden für die Druckänderung von 1 auf p kg Druck leicht abzuleiten. In Tabelle 2 sind die Resultate eines zweiten Versuches mit Wismut, bei dem das Porzellanrohr, welches das Thermoelement schützte, dünner gewählt war, in abgekürzter Form zusammengestellt.

Bei den Versuchen der Tabelle 1 betrug die Wandstärke des Porzellanrohres 1 mm, bei den Versuchen der Tabelle 2 0.5 mm.

Tabelle 1.

Druck p in kg pro 1 qcm	Galvanometerstände bei der Kristallisation			Mittel	Nullpunkt des Galvano- meters	Änderung d. Schmelztem- peratur in Skalenteilen	Δt Änderg. d. Schmelztem- peratur in Graden
1	339.8	338.0	337.0	338.2	350.5		
3000	291.0	291.0	291.0	291.0	350.5	-47.5	-11.4
2015	306.0	305.3	305.8	305.7	351.0	-33.3	-8.0
985	321.8	321.0	321.9	321.6	351.6	-18.0	-4.3
1	341.0	340.8	339.8	340.5	352.2		

Tabelle 2.

Druck p in kg pro 1 qcm	Änderung der Schmelz- temperatur in Skalenteilen	Δt Änderung der Schmelz- temperatur in Graden
965	-16.4	3.9
1975	-33.5	8.0
2420	-39.9	9.6
2860	-44.1	10.6
2005	-30.2	7.3
980	-15.4	3.7

Die Gleichung $\Delta t = -0.00386 (p - 1)$ gibt die Erniedrigung des Schmelzpunktes beim Wismut vom Druck wieder. Das Mittel der Abweichungen der beobachteten Schmelzpunkte von der geraden Linie, welche die Interpolationsformel darstellt, beträgt $\pm 0.3^\circ$.

Zinn.

Bei der Abkühlung des geschmolzenen Zinns trat bis zu Drucken von 3000 kg keine Unterkühlung ein, während der Kristallisation erhielt sich die Temperatur 30 Sekunden lang unverändert. Nachdem die Temperatur um 20° unter den Schmelzpunkt des Zinns gesunken war, wurde die Temperatur wieder gesteigert, während der bei der Temperaturerhöhung erfolgenden Schmelzung erhielt sich die Temperatur wieder wie bei der Kristallisation 30 Sekunden lang unverändert. Die bei sinkender und steigender Temperatur gefundenen Schmelztemperaturen stimmen bis auf 0.1° , wie aus den Angaben des Galvanometers bei der Kristallisation und Schmelzung zu entnehmen ist, überein.

Tabelle 3.

Druck p in kg pro 1 qcm	Galvanometerstände					Mittel	Nullpunkt des Galvano- meters	Änderung der Schmelz- temp. in Skalenteil.	Änderung der Schmelz- temperatur in Graden
	bei der Kristalli- sation		bei der Schmelzung						
3125	437.0	437.0	437.0	437.0	437.0	352.9	28.0	6.75	
2300	431.0	430.7	431.1	431.0	431.0	353.0	21.9	5.28	
1255	421.5	421.0	420.8	420.9	421.0	353.0	11.9	2.87	
490	413.0	413.8	413.2	413.2	413.0	353.0	3.9	0.94	
1	409.0	409.4	409.3	409.4	409.3	353.2	—	—	

Die Schmelzkurve des Zinns wird durch die Gleichung der Geraden $\Delta t = +0.00216 (p - 1)$, von der die einzelnen Schmelzpunkte im Mittel um $\pm 0.1^\circ$ abweichen, wiedergegeben.

Versuche mit Thallium gaben keine sicheren Resultate, weil wegen der kleinen Schmelzwärme des Thalliums und wegen nicht genügender chemischen Homogenität des untersuchten Präparates der Haltepunkt auf der Abkühlungskurve während der Kristallisation nicht genügend deutlich ausgeprägt war.

Der Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt ist besonders

klein beim Zinn, durch eine Drucksteigerung um 3000 kg pro 1 qcm wird der Schmelzpunkt des Zinns um nur 6.5° erhöht. Der Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Wismuts ist etwas gröfser, der Schmelzpunkt wird durch eine Drucksteigerung von 3000 kg um 11.4° erniedrigt.

In folgender Tabelle findet man für fünf verschiedene Metalle den Einfluss des Druckes für 1 kg Druck pro 1 qcm in Graden, und zwar den direkt gefundenen Einfluss: $\frac{dT}{dp}$ gefunden, und den nach

der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel berechneten: $\frac{dT}{dp}$ berechnet, ferner die Daten anderer Beobachter, die zu dieser Berechnung notwendig sind, nämlich, t° , die Temperatur des Schmelzpunktes unter dem Druck $p = 1$, r die Schmelzwärme für 1 g des Metalles in Grammkalorien und Δv die Volumenänderung beim Schmelzen in Kubikzentimeter für 1 g des Metalles.

Tabelle 4.

	t°	r	Δv	$\frac{dT}{dp}$ berechnet	$\frac{dT}{dp}$ gefunden
Quecksilber . . .	-38.8	2.82	0.0026	0.0051	0.0054
Kalium	59.5	15.7	0.029	0.0143	0.0146
Natrium	97.4	31.7	0.029	0.0079	0.0076
Zinn	241	14.2	0.0039	0.0033	0.0022
Wismut	268	12.6	-0.0034	-0.0033	-0.0039

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen $\frac{dT}{dp}$ -Werte ist bei den leichter schmelzenden Metallen eine recht befriedigende, beim Zinn und Wismut sind die Differenzen nicht unerheblich. Es ist wahrscheinlich, daß die Ursache derselben in Fehlern der Volumenänderungen beim Schmelzen zu suchen ist.

Entsprechend der geringen Neigung der Schmelzkurven der Metalle gegen die Druckachse, diese Neigung wächst mit dem Quotienten $\frac{dT}{dp}$, ist auch die Krümmung dieser Schmelzkurven zur Druckachse sehr gering. Nur beim Kalium, bei dem $\frac{dT}{dp}$ den größten

Wert hat, konnte die Krümmung der Schmelzkurve bestimmt werden. Die Schmelzkurve des Kaliums wird vom Druck 1 bis zu 3000 kg, durch die Gleichung¹ $t = 59.5 + 0.0146 p - 0.0000007 p^2$, wo t die Schmelztemperatur und p den Druck bezeichnet, wiedergegeben. Bei den übrigen Metallen ist der Koeffizient des quadratischen Gliedes noch kleiner als beim Kalium, bei dem dieses Glied auf den Schmelzpunkt einen Einfluss von nur 2° hat, wenn der Druck von 1 auf 3000 kg gesteigert wird.

¹ l. c.

Göttingen, Laboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1904.

Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen.

Von

H. v. JÜPTNER.

In dem gleichnamigen ersten Aufsatz¹ wurde der Berechnung der freien Bildungsenergie des Kohlenoxyds aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff die von H. LE CHATELIER ermittelte Molarwärme der Retortenkohle zwischen 0° und 250° C. zugrunde gelegt.

Da nun die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd in Wirklichkeit stets bei höheren Temperaturen erfolgt, erscheint es zweckmäßig, auch die Angaben desselben Autors für höhere Temperaturen zu berücksichtigen.

Für die spezifische Wärme von Retortenkohle (bezogen auf 12 g) hat H. LE CHATELIER folgende Gleichungen aufgestellt:

$\alpha)$ zwischen 0° und 250° C.:

$$\begin{aligned} C_0^t &= 1.92 + 0.0077 t \\ &= -0.18 + 0.0077 T; \end{aligned}$$

$\beta)$ zwischen 250° und 1000° C.:

$$\begin{aligned} C_{250}^{1000} &= 3.54 + 0.00246 t \\ &= 2.87 + 0.00246 T. \end{aligned}$$

Diese beiden Gleichungen stimmen nicht genau überein, denn man erhält für 250° C.

$$\begin{array}{ll} \text{nach der ersten Gleichung: } C = 1.92 + 0.0077 \times 250 = 3.86, \\ \text{,, ,, zweiten ,,} & = 3.54 + 0.00246 \times 250 = 4.16. \end{array}$$

¹ Z. anorg. Chem. 39, 49.

Wählen wir einen mittleren Wert, so erhalten wir durch Kombination beider Gleichungen:

$$C_0 T = 2.74 + 0.00246 T.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichung¹

$$q_{291} = q_0 + (c_{II} - c_I) 291 = 29\,000 \text{ cal.}$$

erhalten wir:

$$\begin{aligned} 29000 &= q_0 + (6.5 + 0.0006 T) T - \frac{1}{2}(6.5 + 0.0006 T) T - \\ &\quad - (2.74 + 0.00246 T) T \\ &= q_0 + (3.25 + 0.0003 T) T - (2.74 + 0.00246 T) T \\ &= q_0 + (0.51 - 0.00216 T) T \\ &= q_0 + 148.41 - 208.31 \\ &= q_0 - 59.90 \end{aligned}$$

und daher

$$q_0 = 29059.9 \text{ cal.}$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung

$$A_{(C+O)} + a T = 31684.4 \text{ cal.}$$

ein, so erhalten wir

$$a = 2.19$$

und daher als linearen Ausdruck für die freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds:

$$A_{(C+O)} = 29059.9 + 2.19 T + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{p_{CO}}.$$

Um den genaueren Ausdruck zu finden, haben wir

$$\begin{aligned} BT &= 31684.4 - 29059.9 + 2.3059 \times 0.51 T \log T - \\ &\quad - 0.00216 T^2, \end{aligned}$$

was für

$$T = 1198$$

$$B = + 3.22$$

gibt. Hieraus folgt:

¹ Siehe die erste Abhandlung.

$$\begin{aligned}
 A_{(C+O)} &= 29059.9 + 3.22 T - 2.30259 \times 0.51 T \log T + 0.00216 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{p_{CO}} \\
 &= 29059.9 + 3.22 T - 1.176 T \log T + 0.00216 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{p_{CO}} \\
 &= 29059.9 + 1.176 T (2.74 - \log T) + 0.00216 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{p_{CO}} .
 \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich in ähnlicher Weise, wie in der ersten Abhandlung die freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff:

$$\begin{aligned}
 A_{(C+O_2)} &= A_{(C+O)} + A_{(CO+O)} \\
 &= 29059.9 + 2.19 T + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{p_{CO}} + \\
 &\quad + 69310.0 - 37.62 T + 4.56 T \log \frac{(p_{CO}) (p_{O_2})^{1/2}}{p_{CO_2}} \\
 &= 98369.9 - 35.43 T + 4.56 T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}
 \end{aligned}$$

als linearer Ausdruck für die gesuchte Bildungsenergie, während wir für den genaueren Ausdruck erhalten:

$$\begin{aligned}
 A_{(C+O_2)} &= A_{(C+O)} + A_{(CO+O)} \\
 &= 29059.9 + 3.22 T - 1.176 T \log T + 0.00216 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{p_{CO}} \\
 &\quad + 69310 - 57.28 T + 7.48 T \log T - 0.028 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{CO}) (p_{O_2})^{1/2}}{p_{CO_2}} \\
 &= 98369.9 - 54.06 T + 6.31 T \log T - 0.00064 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} .
 \end{aligned}$$

Ebenso erleiden auch die Ausdrücke für die freie Bildungsenergie von Kohlenoxyd aus amorpher Kohle und Kohlensäure eine Veränderung.

Für den linearen Ausdruck finden wir nämlich:

$$\begin{aligned} A_{\text{CO}_2+\text{C}} &= 2 A_{\text{C}+\text{O}} - A_{\text{C}+\text{O}_2} \\ &= 2 \left(29059.9 + 2.19 T + 4.56 T \log \frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{CO}}} \right) - \\ &\quad - 98369.9 + 35.43 T - 4.56 T \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}} \\ &= -40250.1 + 39.81 T + 4.56 T \log \frac{p_{\text{CO}_2}}{(p_{\text{CO}})^2}, \end{aligned}$$

während sich für die strengere Gleichung ergibt:

$$\begin{aligned} A_{\text{CO}_2+\text{C}} &= 2 A_{\text{C}+\text{O}} - A_{\text{C}+\text{O}_2} \\ &= 58119.8 + 6.44 T - 2.35 T \log T + 0.00432 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{CO}})^2} - \\ &\quad - 98369.9 + 54.06 T - 6.31 T \log T + 0.00064 T^2 - \\ &\quad - 4.56 T \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}} \\ &= -40250.1 + 60.50 T - 8.66 T \log T + 0.00496 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{p_{\text{CO}_2}}{(p_{\text{CO}})^2}. \end{aligned}$$

Wien, k. k. technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1904.

Über die Bedeutung des Koeffizienten B im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie.

Von

H. v. JÜPTNER.

An anderem Orte¹ wurde gezeigt, daß sich die Änderung der freien Energie einer beliebigen Reaktion durch eine Gleichung von der allgemeinen Form

$$A_T = A_0 + BT - 2.30259 (\alpha_2 - \alpha_1) T \cdot \log T - (\beta_2 - \beta_1) T^2 - \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2} T^3$$

darstellen lasse. In diesem Ausdrucke ist

$$B = R \times \text{Konst.}$$

d. i. dem Produkte aus der Gaskonstanten $R (= 1.982 \text{ cal.})$ und einer Konstanten, welche sich aus der VAN'T HOFFSchen Gleichung:

$$d \log K = - \frac{Q_T dT}{RT^2}$$

ergibt. Durch Integration dieses Ausdruckes erhält man nämlich

$$\int \frac{Q_T dT}{RT^2} + \log K = \text{Konst.}$$

den Wert dieser Konstanten. Diese Konstante bestimmt aber die Beziehungen zwischen dem Gleichgewichte der fraglichen Reaktion

¹ Z. anorg. Chem. 39, 59.

und Temperatur und ist somit für die physikalische Chemie von besonderer Wichtigkeit.

Der Wert dieser Konstanten ergibt sich für die früher besprochenen Reaktionen aus den Ausdrücken für ihre freie Bildungsenergie wie folgt:

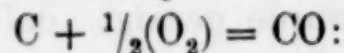
a) Dissoziation des Wassers: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$:

$$\text{Konst.} = \frac{47.74}{1.982} = 24.087;$$

b) Dissoziation der Kohlensäure: $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$:

$$\text{Konst.} = + \frac{57.28}{1.982} = 28.900;$$

c) Bildung von Kohlenoxyd aus den Elementen:



$$\text{Konst.} = \frac{3.22}{1.892} = 1.702;$$

d) Bildungsenergie von Kohlensäure aus den Elementen: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$:

$$\text{Konst.} = - \frac{54.06}{1.892} = - 28.572;$$

e) Dissoziation von Kohlenoxyd: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$:

$$\text{Konst.} = - \frac{60.50}{1.892} = - 31.976;$$

f) Reaktion: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$:

$$\text{Konst.} = - 28.900 + 24.087 = - 4.813.$$

Wir wollen aus letztere Konstanten die Werte von K für die von OSCAR HAHN gewählten Temperaturen berechnen und mit den von ihm beobachteten und berechneten zusammenstellen.

Die VAN'T HOFFSche Gleichung lautet:

$$\ln K = \text{Konst.} + \frac{1}{R} \int \frac{Q_T dT}{T^2}$$

Sehen wir hierin:

$$Q_T = + 9803.6 - 0.0008 T^2$$

so erhalten wir

$$\begin{aligned} \lg K &= + 4.813 + \frac{1}{R} \int \left(\frac{9803.6 dT}{T^2} - 0.0008 dT \right) \\ &= + 4.813 - \frac{9803.6}{RT} - \frac{0.0008}{R} T \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} \log K &= \frac{1}{2.30259} \left[4.813 - \frac{4901.8}{T} - 0.0004 T \right] \\ &= + 2.0980 - \frac{2129}{T} - 0.00017 T. \end{aligned}$$

Man erhält so folgende Werte:

$t^{\circ} \text{C.}$	T	K		
		beobachtet	berechnet v. O. HAHN	berechnet v. Verfasser
786	1059	0.81	0.80	0.8084
886	1159	1.19	1.15	1.159
986	1259	1.54	1.54	1.560
1005	1278	1.68	1.62	1.640
1086	1359	1.95	1.96	1.997
1205	1478	2.10	2.49	2.554
1400	1678	2.49	3.37	3.419

Wien, k. k. technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1904.

Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride.

Von

L. M. DENNIS und A. W. BROWNE.¹

Mit 2 Figuren im Text.

Die folgende Mitteilung enthält:

I. Eine kurze historische Übersicht über die bis jetzt veröffentlichten Arbeiten über Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganische Trinitride;

II. Eine Experimentaluntersuchung: (A) über die Methode von WISLICENUS zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure; (B) über die Zusammensetzung einiger anorganischer Trinitride; (C) über eine Methode zum Nachweis der Stickstoffwasserstoffsäure und der anorganischen Trinitride und (D) über die Reaktion zwischen Stickstoffwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Schwefelsäure.

I. Historisches.

In diesem Kapitel sollen behandelt werden: 1. die Methoden zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure, 2. die anorganischen Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure und die Methoden zu ihrer Darstellung, 3. die Eigenschaften und Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure und der anorganischen Trinitride. Die organischen Derivate dieser Säure werden bei der vorliegenden Untersuchung nur insofern betrachtet werden, als sie für die Darstellung der freien Säure in Betracht kommen.

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

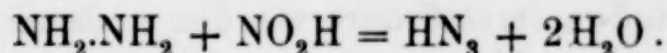
1. Methoden zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure.

Die von den verschiedenen Forschern bei der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure benutzten Methoden können in 5 Gruppen eingeteilt werden:

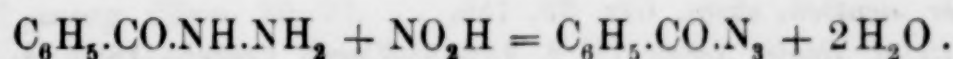
- a) Methoden, bei denen eine Verbindung mit einer Kette von zwei Stickstoffatomen an einem positiven Atom oder Radikal einwirkt auf eine Verbindung von einem Stickstoffatom mit einem negativen Atom oder Radikal.
- b) Methoden, bei denen eine Verbindung mit einer Kette von zwei Stickstoffatomen in Verbindung mit einem negativen Atom oder Radikal einwirkt auf eine Verbindung mit einem Stickstoffatom, das an ein positives Atom oder Radikal gekettet ist.
- c) Methoden, bei denen zwei Verbindungen gleichzeitig oxydiert werden, von denen die eine eine Kette von zwei Stickstoffatomen, die andere aber nur ein Stickstoffatom enthält, und wo alle Stickstoffatome an positive Atome gebunden sind.
- d) Methoden, bei denen eine Verbindung zersetzt wird, die eine Kette von drei oder mehr Stickstoffatomen enthält.
- e) Methoden, bei denen aromatische Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure hydrolysiert werden.

Eine mögliche neue Klasse von Methoden, die bisher experimentell noch nicht geprüft wurde, ist die Umkehrung von c). Diese Klasse schließt alle Methoden ein, bei denen gleichzeitig zwei Verbindungen reduziert werden, von denen die eine zwei Stickstoffatome, die andere ein Stickstoffatom enthält und zwar stets gebunden an negative Atome.

a) Die Reaktionen, die zu dieser Methode gehören, lassen sich in ihrer einfachsten Form ausdrücken durch die typische Gleichung:



Die jetzt klassischen Versuche, die im Jahre 1890 CURTIUS¹ zur Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure führten, bestanden in der Darstellung von Benzoyltrinitrid durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzoylhydrazin. Die Reaktion sollte nach der folgenden Gleichung verlaufen:

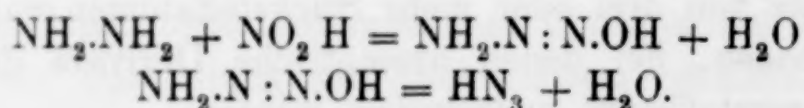


¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 3023.

Durch Verseifung des Benzoyltrinitrids mit alkoholischem Natriumhydroxyd erhielt CURTIUS Natriumtrinitrid, aus dem er durch Destillation mit Schwefelsäure freie Stickstoffwasserstoffsäure herstellte. Später benutzte er an Stelle von Natriumhydroxyd, Natriumäthylat¹ und alkoholisches Ammoniak.

1893 fand CURTIUS², daß eine verdünnte wässrige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure erhalten werden könnte durch Einleiten der roten Gase, die sich aus einem Gemisch von Salpetersäure und Arsentrionydd entwickeln, in eine verdünnte, eiskalte Lösung von Hydrazinhydrat oder durch Zusatz der blauen Lösung, die man beim Kondensieren der roten Gase auf Eis erhält, zu der letzteren. Diese Methode wurde als besonders geeignet für Vorlesungsversuche betrachtet.

Gleichzeitig fand ANGELI³ bei dem Versuch, die beiden Amidogruppen zu diazotieren, um so die hypothetische Verbindung HO—N : N.N : N.OH zu erhalten, daß bei Zusatz einer Lösung von Hydrazinsulfat zu einer kaltgesättigten Lösung von Silbernitrit sich sofort weiße Nadeln von Silbertrinitrid abschieden. Er nahm an, daß die Reaktion in zwei Phasen verläuft, wie die beiden folgenden Gleichungen zeigen:



Angeli betrachtete diese Methode als geeignet für ein Vorlesungs-Experiment.

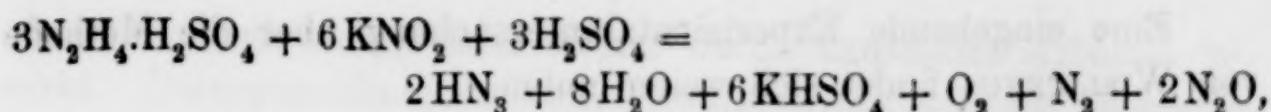
DENNSTEDT und GÖHLICH⁴ schlugen 1897 die folgende Methode vor, die im Prinzip den soeben beschriebenen Verfahren von CURTIUS und ANGELI ähnlich ist. 5 g Hydrazinbisulfat werden in Wasser gelöst, abgekühlt und mit einer gleichfalls abgekühlten Lösung von 3.3 g Kaliumnitrit in 200 ccm Wasser versetzt. Nach dem Aufhören des heftigen Aufschäumens wird die bei der Reaktion entstandene Stickstoffwasserstoffsäure von den anderen Produkten durch Destillation getrennt. Um die besten Resultate zu erhalten, muß die Kaliumnitritlösung bei Beginn des Versuches mit Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat angesäuert werden. Die Reaktion soll nach der folgenden Gleichung verlaufen:

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3341.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 759.

³ Atti. d. Reale. Accad. [5] 2, 1. 569; Chem. Centrbl. 1893 II, 559.

⁴ Chem. Ztg. 21, 876.

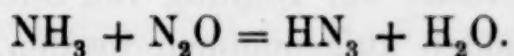


Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure belief sich auf etwa 20% der Theorie, was die Autoren durch Annahme von sekundären Reaktionen zu erklären suchten.

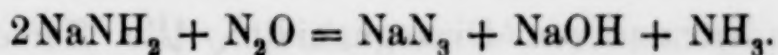
Im Jahre 1899 fanden SABANEJEFF und DENGIN¹, daß durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von 1.5 g Hydrazinsulfat und 4 ccm Salpetersäure (Dichte 1.3) Stickstoffwasserstoffsäure als eines der Reaktionsprodukte erhalten werden kann. Die Ausbeute belief sich auf 10—12% der Theorie nach der Berechnung aus dem angewandten Hydrazinsulfat. Die Methode wurde von den Autoren als besonders geeignet für Vorlesungsversuche bezeichnet.

In demselben Jahre gab TANATAR² eine Methode zur Darstellung von Stickstoffwassersäure an durch Einwirkung von Stickstofftrichlorid auf Hydrazin. Durch Schütteln einer wässrigen Lösung von Hydrazin mit einer 3.3%igen Lösung von Stickstofftrichlorid in Benzol in einem Schütteltrichter erhielt er eine gute Ausbeute von Stickstoffwasserstoffsäure. Durch Zusatz einer 10%igen Lösung von Natriumhydroxyd in kleinen Portionen wurde die Flüssigkeit während des Versuches stark alkalisch gehalten.

b) Die für diese Klasse von Methoden typische Reaktion kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



W. WISLICENUS³ fand im Jahre 1892, daß die Säure durch die direkte Vereinigung dieser zwei in der Formel genannten Stoffe dargestellt werden könnte und daß ihr Natriumsalz erhalten wird durch Überleiten von trockenem Stickoxydul über Natriumamid, welches auf 150—250° erhitzt ist. Die Ausbeute betrug ungefähr 50% der theoretischen Menge, die sich nach der folgenden Gleichung berechnet:



Eine ähnliche Reaktion fand statt, wenn die Amide von Kalium oder Zink an Stelle von Natriumamid benutzt wurden.

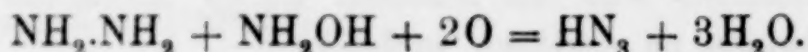
¹ Z. anorg. Chem. 20, 21.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 1399.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 2084.

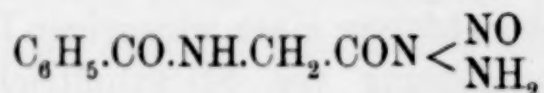
Eine eingehende Experimentaluntersuchung über die Methode von WISLICENUS findet sich weiter unten.

c) Die typische Reaktion für diese Klasse von Methoden kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



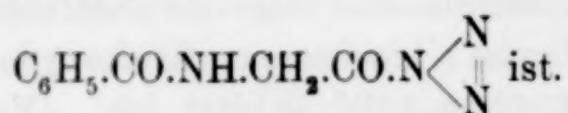
Im Jahre 1902 fand TANATAR,¹ daß bei der Oxydation eines molekularen Gemisches von Hydrazin und Hydroxylamin mit Bromwasser, Permanganat, Bleidioxid oder Mennige in saurer Lösung stets eine geringe Menge von Stickstoffwasserstoffsäure gebildet wird. Mit Wasserstoffsuperoxyd wurde eine Ausbeute von 24.3%, mit Chromsäure eine Ausbeute von 29.27% erhalten.

d) Bei seiner früheren Untersuchung über Hippurylhydrazin vermutete CURTIUS² daß er Nitrosohippurylhydrazin



durch die Einwirkung von salpetriger Säure erhalten hätte. Später³ wurde die Verbindung als Diazohippuramid $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{N}:\text{N}.\text{OH}$ betrachtet.

Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien gab sie Stickstoffwasserstoffsäure und Hippursäure. — Von diesem Gesichtspunkte aus müßte diese Methode zur Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure hier unter die Methoden aufgenommen werden, bei denen die Zersetzung einer Verbindung mit einer Kette von drei Stickstoffatomen stattfindet. Schließlich jedoch hat CURTIUS⁴ gezeigt, daß die Verbindung Hippuryltrinitrid



Die Methode gehört deswegen eigentlich in die Gruppe e. 1892 erhielt THIELE⁵ Stickstoffwasserstoffsäure durch Zersetzung der Salze, speziell des Nitrats von Diazoguanidin. Die Zersetzung wurde durch Einwirkung einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 1810.

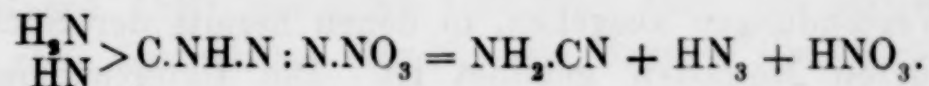
² Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 3023.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3341.

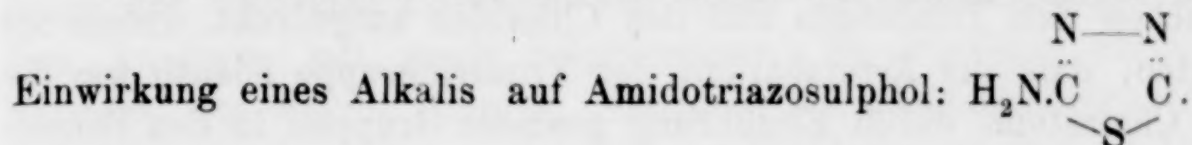
⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 778.

⁵ Ann. Chem. 270, 1.

oder von Kupfersulfat¹ oder besser durch kaustische Alkalien bewirkt. Diazoguanidinnitrat beispielsweise wird nach der folgenden Gleichung zersetzt:



FREUND und SCHANDER² erhielten Stickstoffwasserstoffsäure durch

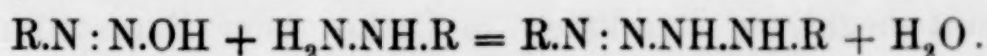


Man sieht, daß alle in dieser Gruppe betrachteten Methoden aufgefaßt werden können als Zersetzungen von Verbindungen, die Derivate der hypothetischen Stickstoffwasserstoffverbindungen $\text{NH}_2.\text{N:NH}$ sind.

Nach der Ansicht von HANTZCH und VAGT³ indessen ist das sog. Diazoguanidin keine wirkliche Diazoverbindung sondern ein Trinitrid mit der Struktur: $\text{HN:C} \begin{array}{c} \text{N}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}.$

Die von ANGELI angegebene, oben beschriebene Methode kann auch als zu dieser Gruppe gehörig betrachtet werden, wenn man der möglichen Bildung des Zwischenproduktes wesentlichen Wert beilegt.

1893 fand CURTIUS⁴, daß durch Einwirkung einiger Diazoverbindungen auf Hydrazin oder einiger seiner primären Substitutionsprodukte aller Wahrscheinlichkeit nach Derivate der hypothetischen Stickstoffwasserstoffverbindung $\text{NH}_2.\text{NH.N:NH}$ nach der folgenden Gleichung erhalten würden:



Die hypothetische Verbindung nannte er Buzylen.

Diese Körper zersetzen sich freiwillig nach zwei Richtungen. Z. B. bildet sich bei der Zersetzung des Zwischenproduktes, das bei der Einwirkung von Hydrazin auf Diazobenzol entsteht, Phenyltrinitrid und Ammoniak, andererseits aber auch Anilin und Stickstoffwasserstoffsäure. Hierdurch ist eine Methode zur Darstellung der Säure in kleinen Mengen gegeben. Aus Hippurylhydrazin und Diazobenzolsulfat konnte CURTIUS die Verbindung Phenylhippurylbuzylen isolieren.

¹ Die Lösung enthielt nicht mehr Ammoniak, als zur vollständigen Lösung des gesammten Kupfers erforderlich war.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2500.

³ *Ann. Chem.* 314, 339.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1263.

e) Die Methoden zur Gewinnung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Hydrolyse aromatischer Trinitride sind vielleicht nicht von demselben theoretischen Interesse wie die oben beschriebenen, da sie von Verbindungen ausgehen, in denen bereits der Stickstoffring nach anderen Methoden gebildet ist. Die Untersuchungen über diesen Gegenstand haben jedoch noch die interessante Analogie zwischen den Trinitriden und den Chloriden aufgedeckt, indem sie zeigten, daß die Ersetzbarkeit der Trinitridgruppe ebenso wie die des Chloratoms durch Einführung gewisser Gruppen in den Benzolring vergrößert wird.

1891 stellten NÖLTING und GRANDMOUGIN¹ Stickstoffwasserstoffsäure in Form ihres Kaliumsalzes dar durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydroxyd auf Dinitrophenyltrinitrid.

1892 studierten NÖLTING, GRANDMOUGIN und MICHEL² eine Reihe von Substitutionsprodukten des Phenyltrinitrids, wobei sie fanden, daß aus p-Nitro-, o-Nitro-, o-p-Dinitro-, o-Dibrom- p-nitro-, und o-Methyl- p-nitro-Phenyltrinitrid Stickstoffwasserstoffsäure durch Behandlung mit alkoholischem Kali erhalten werden konnte. Andererseits gab die Behandlung von Phenyltrinitrid oder seines m-Nitro-, m-Nitro-p-Methyl-, m-Nitro-o-Methyl-, und m-Nitro-o-p-Dimethylderivate keine derartige Reaktion. Die Ausbeute an Säure aus diesen Verbindungen war nie sehr groß, sie betrug 40% der Theorie beim p-Nitrophenyltrinitrid.

Schließlich führte MICHEL³ in diesem Jahre seine Versuche fort und bestätigte seine früheren Schlüsse, daß aromatische Trinitride mit negativen Radikalen in Ortho- oder Parastellung durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydroxyd hydrolysiert werden können, während die Metasubstitutionsprodukte nicht in gleicher Weise reagieren.

Insofern Versuche gemacht sind, die oben angegebenen Methoden zur Bereitung von Stickstoffwasserstoffsäure vom Standpunkte ihrer praktischen Brauchbarkeit zu vergleichen, scheint fast Einstimmigkeit darüber zu herrschen, daß die Methode von WISLICENUS die zufriedenstellendste ist. Nur eine Stimme⁴ erklärt, daß die Stickstoffchloridmethode von TANATAR demnächst den Vorzug verdiene.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 2546.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 3328.

³ *Mon. scientif.* [4] **7** II, 749.

⁴ HARDEN, *Journ. Chem. Soc. London* **76** II, 479.

2. Anorganische Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure und die Methoden zu ihrer Darstellung.

Im Jahre 1890 beschrieb CURTIUS¹ kurz die Trinitride von Silber (AgN_3), Quecksilber (Hg_2N_6) und Baryum (BaN_6), von denen die beiden ersten dargestellt wurden durch Einwirkung der freien Säure auf wässrige Lösungen von Silber und Merkursalzen nach dem Ansäuern mit wenig Salpetersäure. Er erwähnte auch die Existenz des Ferro-, Cupro-, Natrium- und Ammoniumtrinitrids. 1891² beschrieb er ferner einige dieser Verbindungen und die Trinitride von Bei und Diammonium.

1896 stellten DENNIS und DOAN³ Thallotrinitrid (TlN_3) dar durch Einwirkung einer konzentrierten schwach salpetersauren Lösung von Kaliumtrinitrid auf eine Lösung von Thalliumsulfat, ferner Thallo-Thallinitrid (TlN_2TlN_3) durch Verdunsten einer Lösung von Thallihydroxyd in Stickstoffwasserstoffsäure in einem mit Eis gekühlten Hempelexsikkator.

DENNIS und BENEDICT⁴ stellten 1898 bei einer allgemeinen Untersuchung der Trinitride der Alkali- und Erdalkalimetalle dar: die Trinitride von Lithium ($\text{LiN}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), Natrium, Kalium (KN_3), Rubidium (RbN_3) und Cäsium (CsN_3) durch Auflösen der Hydroxyde, und die Trinitride von Calcium (CaN_6), Strontium (SrN_6) und Baryum ($\text{BaN}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$) durch Auflösen der Metalloxyde in Stickstoffwasserstoffsäure.

In demselben Jahre stellten CURTIUS und RISSOM⁵ eine große Anzahl von Trinitriden der Metalle dar, wobei sie in den verschiedenen Fällen die folgenden Methoden benutzen:

- a) Fällung eines unlöslichen metallischen Trinitrids durch Zusatz von freier Stickstoffwasserstoffsäure oder eines löslichen Trinitrids zu einer Lösung eines anderen Metallsalzes;
- b) Auflösung des Metalles selbst in Stickstoffwasserstoffsäure;
- c) Lösung des frisch gefällten Metallhydroxyds oder Carbonats in Stickstoffwasserstoffsäure;
- d) Einwirkung von Baryumtrinitrid auf eine Lösung von Metallsulfat.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 3023.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3341.

³ Journ. Am. Chem. Soc. 18, 970.

⁴ Journ. Am. Chem. Soc. 20, 225; Z. anorg. Chem. 17, 18.

⁵ Journ. prakt. Chem. [2] 58, 261.

Es wurden dargestellt: Die Trinitride von Ammonium, Lithium (LiN_3), Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Thallium, Calcium, Strontium, Baryum, Diammonium, Kadmium (CdN_6), Pyridinkadmium $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{N}_6\text{Cd}]$ und Kupfer (CuN_6); ferner basische Trinitride von Zink ($\text{ZnN}_3\text{OH?}$), Mangan (MnN_3OH), Nickel ($\text{NiN}_3\text{OH?}$), Kobalt (CoN_3OH) und Chrom (Verhältnis 3 Cr : 2 N), und Doppeltrinitride von Kobalt und Kalium ($\text{CoN}_6.\text{KN}_3$), Kobalt und Ammonium ($\text{CoN}_6.\text{N}_4\text{H}_4$) und von Nickel und Kalium ($\text{NiN}_6.\text{KN}_3?$). Es gelang nicht, die Trinitride von Magnesium, Beryllium, Eisen und Aluminium darzustellen.

Im Jahre 1900 untersuchten CURTIUS und DARAPSKY¹ im Anschluß an die soeben angeführte Arbeit weiter das Verhalten von Aluminium, Eisen und Chrom gegen Stickstoffwasserstoffsäure. Sie fanden, daß Lösungen der Alaune dieser Elemente mit Natriumtrinitrid ähnlich reagierten, wie für Thorium von DENNIS und KORTRIGHT² sowie DENNIS³ angegeben war, die gefunden hatten, daß Thorium aus seinen Lösungen durch Zusatz von Kaliumtrinitrid beim Kochen quantitativ ausgefällt wird. Diese quantitative Fällung wurde von CURTIUS und DARAPSKY durch analoge Behandlung der Lösungen der Alaune von Aluminium, Eisen und Chrom bewirkt. Die drei Elemente scheiden sich, ebenso wie Thorium, bei dieser Behandlung in Form von Hydroxyden aus. Ein neues basisches Trinitrid des Chroms (Verhältnis Cr:N₃) wurde dargestellt durch Zusatz von Alkohol und Äther zu einer Lösung von frisch gefälltem Chromhydroxyd in Stickstoffwasserstoffsäure. Zirkon wurde bereits in der Kälte quantitativ als Hydroxyd ausgefällt durch Zusatz von Natriumtrinitrid zu einer Lösung von Zirkonsulfat. Mit Yttrium, Lanthan, Cer und Didym erhielten sie basische Salze, in denen zwei Trinitridgruppen mit einem Atom des fraglichen Elementes verbunden waren. Durch Kochen einer Lösung von Uranylnitrat mit Natriumtrinitrid bewirkten sie eine quantitative Ausfällung von Uranylhydrat. Unter Anwendung der Methode der Fällung mit Alkohol und Äther bestätigten sie die Resultate von CURTIUS und RISSOM bei der Darstellung des basischen Trinitrids von Mangan, auch erhielten sie das neutrale Trinitrid von Nickel ($\text{NiN}_6.\text{aq}$). Es wurden Versuche gemacht, die Trinitride von Arsen oder Antimon herzustellen, doch ohne Erfolg.

¹ *Journ. prakt. Chem.* [2] 61, 408.

² *Z. anorg. Chem.* 6, 35; *Am. Chem. Journ.* 16, 79.

³ *Journ. Am. Chem. Soc.* 18, 947.

1900 bereitete HANTZSCH¹ ein Jodtrinitrid (JN_3) durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Benzol oder Äther auf Silbertrinitrid.

Eine kristallographische Untersuchung verschiedener anorganischer Trinitride wurde ausgeführt von GILL² und ROSENBUSCH³.

Eine genaue Beschreibung der zahlreichen organischen Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure ist hier nicht beabsichtigt. POMMEREHNE⁴ hat einige ihrer Verbindungen mit organischen Basen, wie Strychnin, Brucin u. s. w. dargestellt. CURTIUS und seine Schüler haben eine große Anzahl ihrer Verbindungen mit organischen Säuren bereitet. Die Verbindung Carbonyltrinitrid (Carbazid), $\text{CO}=(\text{N}_3)_2$, ist von speziellem Interesse für den anorganischen Chemiker wegen ihrer Analogie mit dem Carbonylchlorid. CURTIUS stellte diese Verbindung dar durch Einwirkung von Natriumnitrid auf das salzsaure Salz von Carbonylhydrazid $\text{CO}(\text{NH}.\text{NH}_2.\text{HCl})_2$.

Wegen weiterer Einzelheiten über diese Verbindungen und über die bereits erwähnten anorganischen Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure sei der Leser auf die Originalmitteilungen verwiesen oder auf das jüngst erschienene Werk von Dr. LEOPOLD SPIEGEL: „Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen“.

3. Eigenschaften und Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure und der anorganischen Trinitride.

Wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure, die bisher nur einmal von CURTIUS und RADENHAUSEN⁵ dargestellt wurde, ist eine flüchtige, bewegliche, farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 37° . Sie mischt sich mit Wasser und Alkohol und besitzt einen unerträglichen Geruch. Gewonnen wurde sie durch wiederholte fraktionierte Destillation ihrer wässrigen Lösung und Behandlung des schliesslich erhaltenen Destillates mit Calciumchlorid. Sie explodiert mit furchtbarer Gewalt bei Berührung mit heißen Körpern und bisweilen sogar scheinbar ohne die geringste Veranlassung. Eine

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 522.

² Journ. Am. Chem. Soc. 20, 225; Z. anorg. Chem. 17, 18; Journ. Am. Chem. Soc. 18, 970.

³ Journ. prakt. Chem. 58, 261; Zeitschr. f. Krystall. 33, 99.

⁴ Arch. d. Pharm. 236, 479.

⁵ Journ. prakt. Chem. 43, 207.

7 % ige wässrige Lösung der Säure¹ löst metallisches Eisen, Zink, Kupfer, Aluminium und Magnesium unter heftiger Wasserstoffentwicklung; eine konzentriertere Lösung scheint sogar Gold und Silber anzugreifen. CURTIUS und RISSOM² fanden, daß die Säure in wässriger Lösung durch Kochen mit mäßig verdünnten Mineralsäuren nur sehr langsam zersetzt wird; sie bleibt unverändert beim Kochen mit reinem Wasser. Während der Destillation ging praktisch die ganze Säure mit dem ersten Viertel der Flüssigkeit über. Es verblieb eine Lösung mit ungefähr 0.005 % der Säure, die unverändert destilliert. Wässrige Lösungen der Säure können sogar in sehr verdünntem Zustande in verschlossenen Glasflaschen unbegrenzte Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden. In konzentrierten wässrigen Lösungen ist die Säure jedoch höchst explosiv.³

OSTWALD bestimmte durch Messen der Leitfähigkeit die Affinität der Stickstoffwasserstoffsäure und fand, daß sie etwas stärker ist als die Essigsäure. Seine Versuchsdaten scheinen unzugänglich zu sein. Zwei andere Chemiker wiederholten fast gleichzeitig seine Untersuchung. HANTZSCH⁴ fand, daß die Leitfähigkeit mit der Temperatur zunahm. Während der Arbeit zeigte sich, daß die Werte sogar im Laufe der Messungen etwas abnahmen. Diese Tendenz war ausgesprochen bei höheren Temperaturen und wurde wahrscheinlich durch die Zersetzung der Säure durch den elektrischen Strom verursacht. Bei 25° zeigte sich die Säure fast genau so stark wie Essigsäure; bei 0° war sie schwächer. WEST⁵ maß die Leitfähigkeit der Säure und ihres Natriumsalzes. Er fand, daß die Stärke der Säure bei 25° etwas größer ist als die der Essigsäure, und daß ihre Stärke ungefähr $\frac{1}{70}$ von der der Chlorwasserstoffsäure beträgt.

Im Jahre 1895 prüften PERATONER und ODDO⁶ die gasförmigen Produkte, die bei der Zersetzung gewisser Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure entstehen; sie hofften Argon zu finden, falls dieses ein polymerer Stickstoff wäre. Spuren von Argon wurden allerdings nachgewiesen; sie kamen aber wahrscheinlich aus der in den Flüssigkeiten gelösten Luft. Die Elektrolyse einer Natrium-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 3023.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] **58**, 261.

³ CURTIUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 3023.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 3066.

⁵ *Journ. Chem. Soc. London* **77**, 705.

⁶ *Gazz. chim. ital.* **25** II, 13; *Chem. Centrbl.* II, 864.

trinitridlösung gab Stickstoff und Sauerstoff und wieder nur Spuren von Argon am positiven Pol. Das Mißverhältnis zwischen den entwickelten Mengen Wasserstoff und Stickstoff liefs auf die Bildung von etwas Salpetersäure schließen. Die Elektrolyse von freier Stickstoffwasserstoffsäure ergab nur Stickstoff und Wasserstoff. Einiges Ammoniak wurde in der Lösung gefunden, welches durch die reduzierende Wirkung des naszierenden Wasserstoffs gebildet war. Das Gas, welches sich bei der Explosion von Silbertrinitrid bildete, bestand nur aus Stickstoff mit einer Spur Wasserstoff.

SZARVASY¹ elektrolysierte Stickstoffwasserstoffsäure und einige andere Verbindungen von Wasserstoff und Stickstoff, um die genauen Bedingungen festzustellen, bei denen die elementaren Komponenten im richtigen Verhältnis abgeschieden würden. Bei der Stickstoffwasserstoffsäure war die gefundene Menge Stickstoff geringer, als nach der Theorie zu erwarten war. Er führte auch eine Reihe von Versuchen aus, bei denen er mit Hilfe von hohen Stromdichten die Existenz polymerer Formen von Stickstoff zu beweisen hoffte.

PERATONER und ODDO² sprachen die Vermutung aus, daß das Defizit von Stickstoff bei den Versuchen von SZARVASY auf den Einfluß sekundärer Reaktionen zurückzuführen wäre.

Was die Struktur der Stickstoffwasserstoffsäure anbetrifft, so scheinen drei Beweise die landläufige Ansicht zu stützen, daß die Verbindung einen geschlossenen Ring von drei Stickstoffatomen ent-

hält und die Strukturformel $\text{H}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ besitzt.

1. FISCHER³ zeigte, daß Phenyltrinitrid (Diazobenzolimid) die Struktur $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ besitzt, welche bereits von KEKULÉ⁴ angenommen war. Aus diesem Stoff wird durch Verseifung mit alkoholischem Kalihydroxyd oder einem anderen geeigneten Mittel (vgl. die Anmerkung zu NÖLTINGS oben erwähnter Arbeit) Kaliumtrinitrid erhalten.

2. DENNIS und DOAN⁵ fanden, daß die Zersetzung von Thallo-

¹ *Journ. Chem. Soc. London* 77, 603.

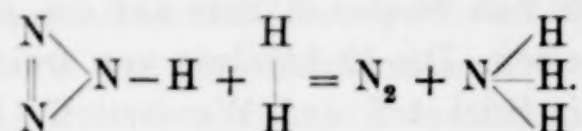
² *Gazz. chim. ital.* 30 II, 95; *Chem. Centrbl.* 1900 II, 660.

³ *Ann. Chem.* 190, 67.

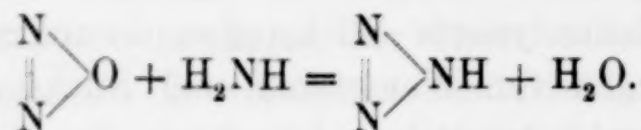
⁴ *Lehrbuch* 3, 230.

⁵ *Journ. Am. Chem. Soc.* 18, 970.

trinitrid in einem Wasserstoffstrom Ammoniak und Stickstoff ergab, was sich durch die folgende Gleichung ausdrücken läßt:

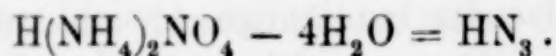


3. ERDMANN¹ behauptet, daß die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure nach der Methode von WISLICENUS ein Beweis für ihre Struktur sei.



Diesen Anschauungen steht die Meinung von ARMSTRONG² gegenüber die auf der Untersuchung der optischen Eigenschaften der Säure basiert, aus denen sich ergibt, daß die Säure eine ungesättigte Verbindung ist von der Zusammensetzung $\text{=N}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{N=}$.

MENDELEJEFF³ betrachtet die Stickstoffwasserstoffsäure theoretisch als ein Derivat des sekundären Ammoniumorthonitrats, welches durch Austritt von 4 Molekülen Wasser folgendermaßen entstanden ist:



Aus dem entsprechenden primären Salz kann durch einen analogen theoretischen Prozeß Stickstoffoxydul und aus dem tertiären Salz Ammoniumtrinitrid abgeleitet werden. Vielleicht ist hier der Ort, um zu erwähnen, daß die vor Jahren von MENDELEJEFF vorausgesagte Orthosalpetersäure neuerdings von ERDMANN dargestellt worden ist.⁴

BERTHELOT und MATIGNON⁵, sowie BACH⁶ haben fast gleichzeitig die thermochemischen Daten für die Stickstoffwasserstoffsäure bestimmt. In beiden Fällen diente das Ammoniumsalz als Ausgangsmaterial. Die Lösungswärme dieser Verbindungen wurde von BERTHELOT zu -71 K., von BACH zu -67 K. gefunden (die Resul-

¹ Lehrbuch d. anorg. Chem., 2. Aufl., S. 190.

² Chem. News 67, 153.

³ Principles of Chemistry (2nd Engl. ed.) 1, 267.

⁴ Z. anorg. Chem. 32, 431.

⁵ Compt. rend. 113, 673.

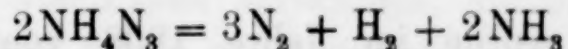
⁶ Zeitschr. phys. Chem. 9, 241.

tate sind in OSTWALDSchen Kalorien ausgedrückt). Die Neutralisationswärme mit Ammoniak ergab sich zu 82 K. und 83 K. Die Bildungswärme des Ammoniumsalzes fanden BERTHOLET und MATIGNON zu -253 K. im festen, und -323 K. im gelösten Zustande. Die Bildungswärme der freien Säure in Wasser betrug -616 K.; als Verbrennungswärme des Ammoniumsalzes wurden gefunden 1638 K. bei konstantem Volumen und 1633 K. bei konstantem Druck.

DENNIS und BENEDICT¹ fanden, daß die Trinitride der Alkalien vollständig stabil sind und nicht die Bezeichnung explosiv verdienen. Die Tendenz dieser Salze zur Zersetzung durch Wärme nimmt ab in dem Maße, wie die Atommasse des Metalles zunimmt. Die Trinitride der alkalischen Erden dagegen sind etwas weniger stabil, da sie alle beim Erhitzen explodieren.

DENNIS und DOAN² zeigten, daß Thallotrinitrid beim langsamen Erhitzen nicht explodiert. Sie konnten sogar den Schmelzpunkt dieses Salzes in einer Atmosphäre von Kohlensäure bestimmen. Das Thallo-Thallitrinitrid dagegen erwies sich als außerordentlich explosiv. Es zersetzt sich wahrscheinlich leichter und mit größerer Heftigkeit als irgend ein anderes der anorganischen Trinitride.

BERTHELOT und VIELLE³ zeigten, daß die Explosion des Ammoniumtrinitrids nach der Gleichung:



verläuft. Ein gegebenes Gewicht der Substanz erzeugt ein größeres Gasvolumen als irgend eine andere bisher geprüfte Substanz. Merkuro- und Merkurisalze haben etwa ähnliche explosive Eigenschaften wie das Knallquecksilber.

Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Salze haben eine ausgesprochene Giftwirkung auf lebende Organismen. Beim Einatmen der Säure auch in sehr kleinen Mengen wird ein charakteristischer Kopfschmerz und Schwindel hervorgerufen. Der Einfluß subkutaner Einspritzungen von kleinen Dosen (0.03 g) des Natriumsalzes auf Säugetiere bewirkt Krämpfe und Symptome von Herz- und Lungenparalyse⁴. Bei Pflanzen wird das Wachstum verhindert.⁵

¹ l. c.

² l. c.

³ *Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 339.

⁴ LOEW, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2947.

⁵ SCHATTENFROH, *Arch. f. Hyg.* 27, 231.

II. Experimentelles.

A. Untersuchung über die Methode von Wislicenus¹ zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure.

Die bei der vorliegenden Untersuchung, sowie bei den früheren Untersuchungen in diesem Laboratorium verwendete Stickstoffwasserstoffsäure ist stets nach dem Verfahren von WISLICENUS dargestellt worden, und vor einigen Jahren wurde auch eine sorgfältige Prüfung dieser Methode begonnen, in der Absicht, die Versuchsbedingungen festzustellen, unter denen eine möglichst hohe prozentische Ausbeute sich ergäbe, besonders, wenn das Natriumamid und das Natriumtrinitrid in etwas größerem Maßstabe bereitet würden. Bei der Beschreibung unserer Resultate dürfte es zweckmäßig sein, die Versuche in mehrere Gruppen zu teilen:

- a) Die Herstellung von Natriumamid;
- b) die Herstellung von Natriumtrinitrid aus Natriumamid;
- c) die Herstellung von Stickstoffwasserstoffsäure aus Natriumtrinitrid.

a) Die Herstellung von Natriumamid.

Natriumamid wurde im Jahre 1808 von GAY-LUSSAC und THENARD² bei der Untersuchung der Eigenschaften und Reaktionen der damals neu entdeckten Metalle Kalium und Natrium aufgefunden. Fünfzig Jahre später wurde es einer neuen Untersuchung unterworfen durch BEILSTEIN und GEUTHER,³ 1892 benutzte W. WISLICENUS es zuerst zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure, wie bereits oben angegeben. Schließlich bereitete im Jahre 1894 TITHERLEY⁴ es in größerem Maßstabe und studierte sorgfältig seine Zusammensetzung und einige seiner Eigenschaften.

Während der hier folgenden Untersuchung wurde den folgenden Punkten bei der Darstellung dieser Verbindung besondere Aufmerksamkeit geschenkt:

1. Der Einwirkung von geschmolzenem Natrium auf Gefäße aus verschiedenen Materialien;

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 2084.

² *Recherches Physico-chimiques* 1, 354.

³ *Ann. Chem.* 108 (1858), 88.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 2084.

2. der Konstruktion eines sicheren und passenden Apparates zur Aufnahme des Gefäßes mit dem geschmolzenen Natrium;
3. den Vorsichtsmaßregeln zur Erlangung von Ammoniak und Natrium in hinreichendem Reinheitsgrade;
4. den Mitteln, eine gute Berührung zwischen den reagierenden Substanzen zu sichern;
5. dem Einfluß der Temperatur auf die Natur des Produktes;
6. den Methoden zur Analyse des Produktes.

Diese Punkte werden jetzt im einzelnen betrachtet werden.

1. Die Dauerhaftigkeit von Gefäßen aus verschiedenen Materialien wurde bei einigen vorläufigen Versuchen geprüft, bei denen Schiffchen aus Porzellan oder Platin, ein Rohr aus hartem dicken Glas, ein Silbertiegel und ein Nickeltiegel benutzt wurden. In jedem Falle wurden einige Gramm Natrium in dem zu prüfenden Gefäß auf 250° — 300° im Ammoniakstrom erhitzt und zwar ungefähr vier Stunden lang. Im Innern des Porzellanschiffchens war die Glasur vollständig verschwunden und eine dunkelbraune Farbe aufgetreten, die wahrscheinlich auf Gegenwart von freiem Silicium zurückzuführen war, das sich durch die Wirkung des Natriums gebildet hatte. Die Einwirkung auf das Platinschiffchen war so ausgesprochen, daß das resultierende Amid bei Behandlung mit Wasser eine weiche, schwammige Masse von Platin zurückliefs, die die Gestalt des ursprünglichen Produktes zeigte und unter dem Mikroskop eine eigentümlich blättrige Struktur erkennen liefs. Das Glasrohr überstand die Probe überraschend gut. Die Fläche, auf der es mit dem geschmolzenen Natrium in direkte Berührung gekommen war, erschien etwas wolkig, doch blieben die Wände merklich unangegriffen. Die Einwirkung auf den Silbertiegel war so erheblich, daß das entstehende Produkt beim Festwerden am Tiegel haftete, und nach der Behandlung mit Wasser einen Rückstand von zahlreichen kleinen Silberflittern gab. Bei der Bereitung des Natriumamids im Nickeltiegel jedoch wurde das Metall nicht merklich beschädigt. Das Amid war nach dem Abkühlen leicht durch Aufklopfen des Tiegels und vorsichtiges Drücken der Seitenwände aus dem Tiegel zu entfernen.

Diese Resultate sind nicht vollständig in Übereinstimmung mit denen von TITHERLEY,¹ der angab, daß „Platin nur langsam korrodiert, aber nach wenigen Wochen dauernden Gebrauchs brüchig

¹ *Journ. Chem. Soc. London* 65 (1894), 504.

und angegriffen wird“. In seinen späteren Versuchen benutzte er ein Silberschiffchen, von dem er erklärte, „daß das Amid ohne praktische Einwirkung auf das Metall ist“. Zur Darstellung des Amids in großem Maßstabe schlug er die Anwendung einer polierten Eisenretorte vor. Dieses Material bietet jedoch einen schwerwiegenden Nachteil. Bei den früheren Versuchen in diesem Laboratorium, die bis in das Jahr 1895 zurückreichen, wurde zur Darstellung des Natriumamids ein polierter Eisentiegel verwendet und das Amid wurde dann zur Überführung in das Trinitrid in einem Strome von Stickoxydul in einem zweiten Eisentiegel erhitzt. Beim Auflösen des Produktes der zweiten Reaktion in Wasser und dem Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure entstand ein schwerer blauer Niederschlag. Dieser bestand im wesentlichen aus Berliner Blau. Beim Abdestillieren der Stickstoffwasserstoffsäure aus dieser sauren Lösung enthielt das Destillat auch Cyanwasserstoffsäure. Zuerst wurde vermutet, daß die für die Bildung der Cyanwasserstoffsäure notwendige Kohle aus dem Kerosin stammte, in dem das Natrium aufbewahrt worden war. Um die Gegenwart von Kohle zu vermeiden, wurden große Stücke Natrium, 9 Zoll lang und 3 Zoll im Durchmesser, beschafft und nachdem $\frac{1}{2}$ Zoll von jedem Ende abgeschnitten worden war, wurde ein Kern aus dem Natrium nicht über $1\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser herausgeschnitten. Bei Benutzung dieses Materiales zur Darstellung frischer Proben von Natriumamid in Eisentiegeln wurde die Menge von Cyanwasserstoffsäure und Cyaniden vermindert, doch ließen sich diese Produkte nicht ganz vermeiden. Es wurde dann vermutet, daß das in dem Eisen des Tiegels vorhandene Eisenkarbid von dem geschmolzenen Natrium angegriffen würde und so zur Bildung der Cyanverbindungen Veranlassung gäbe. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden neue Proben des Amids in kohlefreien Nickeltiegeln hergestellt, und es zeigte sich keine Spur einer Bildung von Berliner Blau oder Cyanwasserstoffsäure bei der Prüfung der Produkte. Diese Bildung von Cyanverbindungen bei Anwendung von Eisengefäßen ist auch von SZARVASY¹ beobachtet worden, der die Bildung von Cyaniden nicht zu vermeiden versuchte, jedoch das Natriumcyanid vom Natriumtrinitrid durch Behandlung des Gemisches mit Alkohol trennte, wobei das Natriumcyanid in Lösung ging. Bei allen späteren Untersuchungen in diesem Laboratorium wurde das Natriumamid und das Natriumtrinitrid hergestellt

¹ *Journ. Chem. Soc. London* 77 (1900), 603.

in Nickelschalen mit einem Durchmesser von 5 Zoll und mit senkrechten Seiten von 3 Zoll Höhe. Nach langem Gebrauche zeigen diese Schalen Zeichen eines Angriffes durch das Natrium, doch verhindert eine Reinigung der Schale mit feinem Seesand vor jedem Versuch irgend welche merkliche Einwirkung während eines einzelnen Experimentes.

2. Bei der Prüfung der Einwirkung von Natrium auf das Material des Gefäßes wurden die Porzellan- und Platinschiffchen

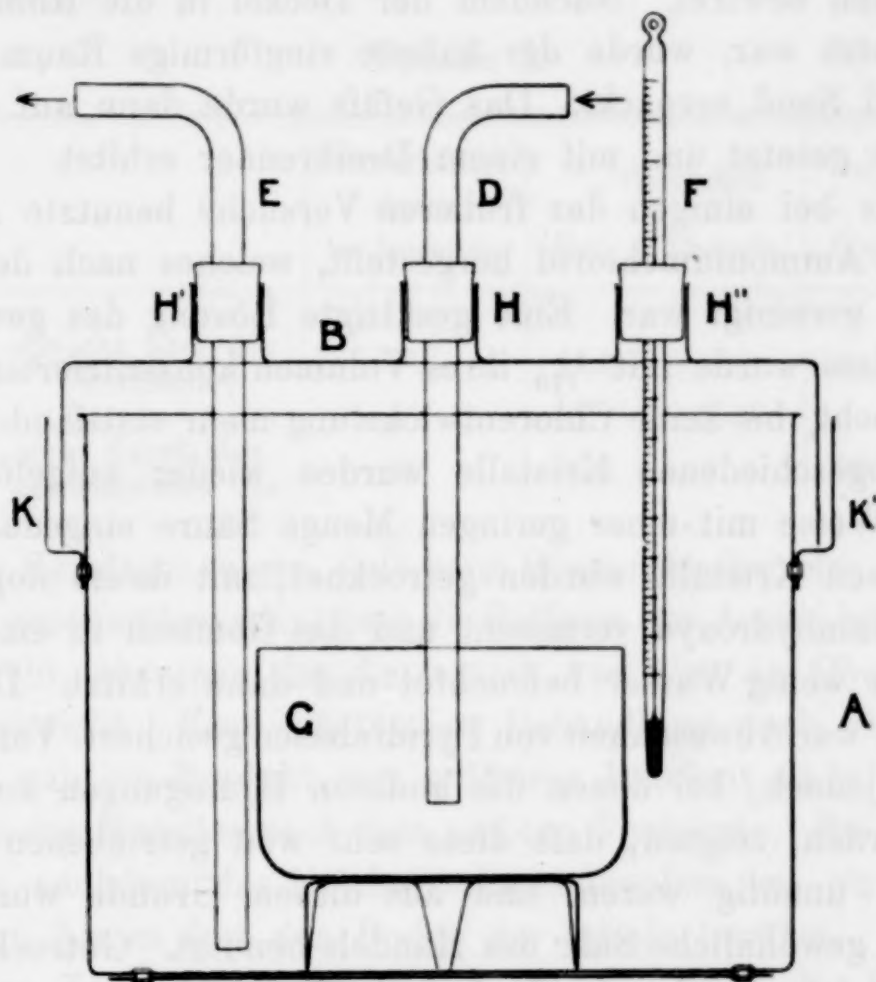


Fig. 1.

in einem Verbrennungsrohr erhitzt, die kleinen Silber- und Nickel-tiegel in vertikalen Glasröhren von $2\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, die an einem Ende zugeschmolzen waren. Die grossen Tiegel wurden in einem senkrechten Eisenrohr von $3\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser erhitzt, welches an jedem Ende mit einer schweren, aufschraubbaren Kappe verschlossen war, deren obere für den Eintritt und Austritt der Gase Öffnungen besaß. Zur Herstellung des Natriumamids in größeren Mengen in den erwähnten Nickelschalen von 5 Zoll Durchmesser war ein spezielles Gefäß erforderlich und nach mehreren Versuchen mit verschiedenartigen Vorrichtungen wurde schliesslich der in Fig. 1 dargestellte Apparat benutzt.

Das Gefäß *A* aus Eisenblech ist mit einem doppelten Boden und mit einer Rinne *KK* versehen, in die der Deckel *B* hineinpafst. Dieser hat drei rohrförmige Öffnungen *H*, *H'*, *H''*, in denen Gummistopfen sitzen, die das Einlaßrohr für Ammoniak *B*, das Auslaßrohr *E* und das Thermometer *F* tragen. Die Nickelschale *G* steht auf einem kleinen Dreifuß, durch den direkte Berührung zwischen der Schale und dem stark erhitzten Boden vermieden wird. Das Gefäß war ohne jede Lötung hergestellt; alle Verbindungen waren durch Nieten bewirkt. Nachdem der Deckel in die Rinne des Gefäßes gesetzt war, wurde der äußere ringförmige Raum dicht mit Asbest und Sand verpackt. Das Gefäß wurde dann auf eine dicke Eisenplatte gesetzt und mit einem Dreibrenner erhitzt.

3. Das bei einigen der früheren Versuche benutzte Ammoniak wurde aus Ammoniumchlorid hergestellt, welches nach der Methode von STAS¹ gereinigt war. Eine gesättigte Lösung des gewöhnlichen Handelssalzes wurde mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumen konzentrierter Salpetersäure gekocht, bis keine Chlorentwicklung mehr stattfand. Die beim Kühlen abgeschiedenen Kristalle wurden wieder aufgelöst und in ähnlicher Weise mit einer geringen Menge Säure eingedampft. Die so erhaltenen Kristalle wurden getrocknet, mit ihrem doppelten Gewicht Calciumhydroxyd vermischt und das Gemisch in einer Kupferflasche mit wenig Wasser befeuchtet und dann erhitzt. Durch diese Maßregeln war Abwesenheit von Pyridinbasen gesichert. Vergleichende Versuche jedoch, bei denen die anderen Bedingungen konstant gehalten wurden, zeigten, daß diese sehr weit getriebenen Vorsichtsmaßregeln unnötig waren, und aus diesem Grunde wurde in der Folge das gewöhnliche Salz des Handels benutzt. Getrocknet wurde das Ammoniak durch eine Reihe von Röhren, die geschmolzenes Natriumhydroxyd und Natronkalk enthielten. Es erschien nicht notwendig, eine Röhre mit metallischem Natrium zu benutzen, wie TITHERLEY vorgeschlagen hat.

Das bei diesen Versuchen benutzte Natrium wurde aus den oben angegebenen Gründen aus der Mitte größerer Stücke des Metalls geschnitten. Bei der Handhabung des Natriums wurde dafür Sorge getragen, daß alle Apparate, mit denen es in Berührung kam, gewärmt waren, damit die Schicht Feuchtigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur stets vorhanden ist, entfernt wurde.

¹ Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen. Deutsche Übersetzung von ARNSTEIN S. 49.

4. Um den Einfluss einer sehr starken Vergrößerung der Berührungsfläche zwischen den reagierenden Substanzen festzustellen, wurden zwei Versuche bei der gleichen Temperatur (etwa 250°) ausgeführt. Bei den einen ging das Ammoniak, wie gewöhnlich, über die Oberfläche des geschmolzenen Natriums, bei dem anderen wurde es durch ein Hartglasrohr unter die Oberfläche des geschmolzenen Natriums geleitet. Die Resultate der Analysen der bei diesen Methoden erhaltenen Produkte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

		Einwirkungs- dauer in Stunden	% Stickstoff		% Natrium	
			Gef.	Theorie	Gef.	Theorie
Das Ammo- niak	{ streicht über die Oberfläche; geht durch das geschmolzene Na.	4½	31.0		61.2	
		1		35.9		59.0
			35.3		59.4	

Diese Resultate zeigen, daß beim Hindurchgehen des Ammoniaks durch das geschmolzene Natrium die Bildung des Amids hier schneller vor sich geht, als wenn das Ammoniak nur über die Oberfläche des Metalles streicht. Eine einstündige Behandlung nach dem ersteren Verfahren gab ein Produkt von größerer Reinheit als 4½stündiges Behandeln des Metalles nach dem zweiten Verfahren. Bei Beginn des Versuches, nachdem das Natrium eingeschmolzen ist, wird das Rohr eingetaucht, bis es fast den Boden der Schale berührt. Dann wird von Zeit zu Zeit je nach Fortschritt der Reaktion das Rohr etwas gehoben, um ein überflüssiges Aufrühren des gebildeten Amids zu verhindern, das nach seiner Entstehung sich zu Boden setzt. Schließlich, wenn nur ein kleines Kügelchen Metall zurückgeblieben ist, wird das Rohr vollständig aus der Flüssigkeit herausgenommen und die Behandlung so zu Ende geführt. Ein sehr merklicher Fehler scheint durch die geringe Einwirkung des Natriums auf das Hartglasrohr nicht hervorgerufen zu werden. Sicherlich ist aber eine Röhre von reinem Nickel der Glasröhre noch vorzuziehen.

5. Die Geschwindigkeit der Einwirkung des Ammoniaks auf das geschmolzene Natrium nimmt, wie zu erwarten war, mit der Temperatur zu. Bei Temperaturen wesentlich oberhalb 350° jedoch, wo im ganzen die besten praktischen Resultate erhalten wurden,

scheint ein geringer Verlust durch Sublimation stattzufinden. Dies wurde auch von TITHERLEY bemerkt, der hauptsächlich zwischen 300° und 400° arbeitete. Bei Temperaturen unterhalb 250° andererseits wurden bei unserer Untersuchung ziemlich merkwürdige Resultate erhalten. Obgleich die Reaktion in jedem Falle vollständig zu sein schien, zeigte die Analyse dauernd einen zu geringen Stickstoff- und zu grossen Natriumgehalt. Überdies wurde das Defizit an Stickstoff und der Überschuss an Natrium um so grösser, je niedriger die Temperatur war. Zuerst wurde diese Erscheinung auf das Vorhandensein unverbundenen Natriums, gelöst im Amid, zurückgeführt; als jedoch Stücke des Produktes auf Wasser unter ein umgekehrtes, mit Wasser gefülltes Glasrohr gebracht wurden, entwickelte sich kein Wasserstoff.

In Tabelle II sind die Resultate dreier Versuche zusammengestellt, die bei verschiedenen Temperaturen in der Nähe der Temperaturgrenze ausgeführt wurden, unterhalb welcher ein gutes Produkt offenbar nicht mehr zu erhalten ist. Beim zweiten und dritten dieser Versuche wurden ungefähr jedesmal 100 g Natrium benutzt, während beim ersten nur eine geringere Menge angewendet wurde. In jedem Falle wurde das Ammoniak durch das geschmolzene Natrium geleitet und die Reaktion ging bis zu ihrer Vollendung fort.

Tabelle II.

Prozente	Theorie für NaNH_2	Versuch 1 (250°)	Versuch 2 (240°)	Versuch 3 (200°)
Natrium	59.0	59.4	61.4	71.2
Stickstoff	35.9	35.3	33.6	23.4

Aus den angeführten Resultaten ergibt sich, dass bei einer Temperatur von 250° eine sehr zufriedenstellende Qualität von Amid erhalten wird, während bei niedrigeren Temperaturen sich ein Produkt bildet, das nach seiner Zusammensetzung sich dem Natriumimid nähert. Die merkwürdigen Resultate bei niederen Temperaturen können kaum durch die Annahme erklärt werden, dass trockene oder feuchte Luft in den Apparat hinein diffundiert ist, denn unter diesen Umständen müsste Natriumoxyd oder Natriumhydroxyd gebildet werden, wodurch der Prozentgehalt an Natrium praktisch unverändert bleiben würde oder aber abnähme, niemals jedoch zunehmen könnte. Andererseits war nachgewiesenermassen in dem Produkt freies Natrium nicht

vorhanden, deswegen zeigten die angeführten Versuche, daß für die Darstellung eines reinen Natriumamids die Temperatur nicht unter 250° sinken darf.

6. Methode zur Analyse des Amids.

BEILSTEIN und GEUTHER¹ analysierten die Verbindung durch Auflösen gewogener Mengen in verdünnter Salzsäure in einen langhalsigen Kolben, Verdampfen der Lösung zur Trockne und Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem gebildeten Natriumchlorid und Ammoniumchlorid.

TITHERLEY² versuchte bei einer Reihe von Experimenten die Ausbeute an Natriumamid zu finden durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem Gewicht des angewandten Natriums und dem des gebildeten Produktes. In seiner zweiten Reihe von Versuchen stellte er das Verhältnis zwischen der Gewichtsvermehrung, die aus der Überführung des Natriums in das Amid resultierte und dem Gewicht des entwickelten Wasserstoffs fest. Bei seinen Versuchen wurden sehr zufriedenstellende Resultate erhalten durch Anwendung dieser Methode, weil er ohne Zweifel alle möglichen Vorsichtsmaßregeln getroffen hatte, um Luft und Feuchtigkeit vom Apparate auszuschließen. Für den allgemeinen Gebrauch jedoch ist die bei seiner ersten Versuchsreihe benutzte Methode dem Einwand ausgesetzt, daß sie auch einen beträchtlichen Fehler nicht zeigen würde, der durch Wirkung der Luft oder der Feuchtigkeit auf Natrium entstände, weil das Molekulargewicht vom NaNH_2 , NaO (gleich $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O}_2$) und NaOH fast dasselbe ist.

Es ist klar, daß bestimmte Auskunft über die Ausbeute an Natriumamid nur durch die Bestimmung des Stickstoff- und des Natriumgehaltes im Produkt erhalten werden kann. Um die Analyse auszuführen, wurde eine gewogene Portion des Produktes in einen Kjeldahlkolben mit einer Reitmeierkugel und einem Tropftrichter gebracht. Durch den Tropftrichter wurde Wasser eingeführt und das bei der Zersetzung des Natriumamids freiwerdende Ammoniak wurde in Salzsäure von bekanntem Gehalt aufgefangen, worauf dann der Überschufs der Salzsäure mit Natriumhydroxyd und Methylorange als Indikator zurücktitriert wurde. Um eine vollständige Entfernung des Ammoniaks zu sichern, wurde die Lösung im Kjeldahlkolben trocken gedampft, in frischem Wasser gelöst und

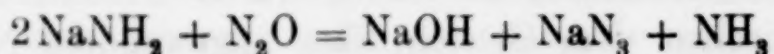
¹ *Ann. Chem.* 108 (1858), 88.

² *Journ. Chem. Soc. London* 65 (1894), 504.

nochmals trocken gedampft. Der Gehalt des Produktes an Natrium wurde bestimmt durch Titration des Natriumhydroxyds im Kolben mit Salzsäure. Diese Methode wurde bei den Versuchen in Tabelle 1 und 2 verwendet.

b) Die Darstellung von Natriumtrinitrid aus Natriumamid.

In seiner ursprünglichen Untersuchung über diese Methode bereitete W. WISLICENUS¹ das Natriumtrinitrid durch Überleiten von Stickoxydul über Natriumamid bei 150°—250°. Er erhielt ungefähr 50% der Ausbeute, die sich theoretisch nach der Gleichung



berechnet.

SZARVASY² arbeitete zwischen den Temperaturen 190° und 220° und erhielt 56% Ausbeute.

Bei der früheren Untersuchung in diesem Laboratorium wechselten die Temperaturen zwischen 210° und 225°. Da das Thermometer gewöhnlich 1—3 Zoll oberhalb der Nickelschale im Eisengefäß sich befand, so war die wirkliche Temperatur des Amids wahrscheinlich etwas höher. Bei einem Versuch wurde die Thermometerkugel sehr nahe an die Oberfläche des Amids gebracht. Die Kugel zerbrach aber im Laufe des Versuches, wahrscheinlich weil sie mit dem geschmolzenen Amid in Berührung kam; das auf das Amid tropfende Quecksilber verursachte eine heftige Explosion, die den Apparat völlig zertrümmerte. Die beste Methode, bei dieser Untersuchung genaue Temperaturmessungen auszuführen würde wahrscheinlich darin bestehen, daß man die Thermometerkugel in eine polierte, am unteren Ende geschlossene Nickelröhre hineinbringt und diese dann in das geschmolzene Amid eintaucht. Bei unseren späteren Untersuchungen jedoch wurde das Thermometer einfach an der Außenseite der Nickelschale angebracht, so daß die Kugel sich in derselben Höhe befand wie das Amid. Auf diese Weise waren ziemlich genaue Messungen möglich.

Die Ausbeuten an Natriumtrinitrid waren bei der früheren Untersuchung ziemlich niedrig und erreichten selten 5% der Theorie, sogar wenn das angewandte Amid von hoher Reinheit war. Infolgedessen unternahm vor einigen Jahren Herr HIRSHFIELD in unserem

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 2084.

² Journ. Chem. Soc. London 77, 603.

Laboratorium eine sorgfältige Untersuchung über diese Reaktion, wobei er fand, daß die geringen Ausbeuten nicht durch Luftzutritt oder Feuchtigkeit im Apparat oder etwa durch katalytische Wirkung des Nickeltiegels hervorgerufen wurden. Zuerst setzte er den Nickeltiegel in einen Asbestzylinder und füllte den ringförmigen Raum zwischen Zylinder und Aufsengefäß mit Sand. Auch dichtete er die Stopfen, durch die das Thermometer, das Einlaß- und das Auslaßrohr gingen, mit demselben Material. Verschiedene mit diesem Apparat ausgeführte Versuche gaben keine wesentlich erhöhte Ausbeute. Der Tiegel wurde dann in ein Becherglas gestellt, welches oben mit einem gut schließenden Stopfen versehen war, durch den das Thermometer und die Röhren hindurchgingen. Bei zwei Versuchen ergab sich keine Erhöhung der Ausbeute. Demnach konnte Luftzutritt oder Feuchtigkeit im Apparat für die niedrigen Ausbeuten nicht verantwortlich gemacht werden.

Daß der Nickeltiegel keinen ungünstigen katalytischen Einfluß ausübte, ergab sich daraus, daß bei drei Versuchen, wo er durch einen Glasbecher ersetzt wurde, eine Erhöhung der Ausbeute nicht stattfand.

Herr HIRSHFIELD bemerkte dann, daß kleine Mengen des Produktes, die am Ende des Einlaßrohres hingen, ein durchaus anderes Aussehen besaßen, als die übrige Masse, und er konnte zeigen, daß sie in einem Falle 79% der Theorie an Natriumtrinitrid enthielten, während in der Hauptmasse nur 2% enthalten waren. Dies führte dazu, den Einfluß der Temperatur auf die Reaktion näher zu untersuchen. Das vom Einlaßrohr entfernte Produkt hatte sich zweifellos bei einer niedrigeren Temperatur gebildet, als der Inhalt des Tiegels besaß. Es sah krümelig aus, als ob es sich gleich bei seiner Bildung verfestigt hätte, während der Tiegelinhalt das Aussehen einer vorher vollständig geschmolzenen Masse zeigte.

Es wurde nun eine Reihe von vier Versuchen ausgeführt, bei denen zur Erleichterung der Beobachtung und zur schnelleren Temperaturregulierung eine lange Verbrennungsröhre mit aufwärts gebogenen Enden benutzt wurde. Bei allen Versuchen wurde eine bestimmte Quantität des Amids in kleinen Stückchen in das Rohr hineingebracht, worauf dieses vorsichtig erhitzt wurde, bis das Amid vollständig geschmolzen war. Die grünliche Flüssigkeit verwandelte sich langsam in einen weißen festen Stoff, wobei die Umwandlung an dem Ende des Rohres begann, wo das Stickoxydul eintrat. Wenn während der Versuche eine Teil der Röhre schwach überhitzt wurde,

so fand heftige Entwicklung von Gas statt und eine lokale Glüherscheinung, die sich auf die überhitzte Stelle beschränkte, war zu beobachten. Diese Erscheinung konnte sofort zum Verschwinden gebracht werden durch Abschließen des Stickoxydulstromes. Die Resultate dieser vier Experimente sind in Tabelle III zusammengestellt. Bei den Versuchen 1, 2 und 3 fanden verschiedene lokale Glüherscheinungen statt. Bei Versuch 4 wurden sie durch sehr sorgfältige Regulierung der Temperatur ausgeschlossen.

Tabelle III.

	g AgCl pro g Produkt	Prozent. Ausbeute an NaN_3
1	1.0086	74.0
2	1.1177	82.0
3	0.9405	69.0
4	1.2376	90.8

Die Resultate dieser Versuche scheinen zu zeigen, daß die geringe Ausbeute bei den früheren Darstellungen wahrscheinlich zurückzuführen ist, auf eine sekundäre Reaktion zwischen Stickoxydul und Natriumtrinitrid; diese Reaktion findet mit fast explosionsartiger Heftigkeit oberhalb einer bestimmten Grenztemperatur statt und in geringem Umfange vielleicht auch bei ziemlich niedrigen Temperaturen.

Um diese Annahme weiter zu prüfen, führte Herr HIRSHFIELD einige Versuche mit gewogenen Mengen von sorgfältig hergestelltem Natriumtrinitrid aus. Die Substanz wurde in ein Porzellanschiffchen gebracht und dieses in einem Verbrennungsrohr möglichst nahe an die Thermometerkugel geschoben. Als das Natriumtrinitrid eine Stunde lang im Strom von Stickoxydul auf 200° — 205° erhitzt wurde, blieb es scheinbar unverändert, nur nahm es eine etwas dunkle Farbe an. Die Analyse zeigte jedoch, daß es ungefähr 5% von seinem Stickstoff verloren hatte. Bei einem anderen Versuch wurde die Temperatur allmählich erhöht; bevor noch Schmelzung eintrat, fand eine helle Glüherscheinung statt, begleitet von einer heftigen Gasentwicklung. Eine geringe Menge Natriummetall sublimierte an die Wände des Rohres, und das Schiffchen, welches in hohem Maße während des Versuches angegriffen war, enthielt eine weiße, wasserlösliche Substanz, aus der sich Stickstoffdioxyddämpfe beim Ansäuern mit Schwefelsäure entwickelten. Bei dem nächsten Versuch wurde dafür Sorge getragen, das Stickoxydul von allen höheren

Oxyden des Stickstoffs zu befreien durch Waschen mit einer starken Lösung von Kaliumhydroxyd. Trotzdem wurde beim Ansäuern des Produktes mit Schwefelsäure wieder das gleiche Resultate erhalten. Die Untersuchung auf Hyponitrit gab negative Resultate. Schließlich zeigte sich, daß das Produkt Natriumnitrit enthielt, welches sich wahrscheinlich gebildet hatte nach der Gleichung: $\text{NaN}_3 + 2\text{N}_2\text{O} = \text{NaNO}_2 + 3\text{N}_2$. Beim Erhitzen in einem Strome von reinem Stickstoff wurde Natriumtrinitrid zersetzt, bevor es schmolz. Die Zersetzung war von einer heftigen Gasentwicklung begleitet, verlief aber ohne Glüherscheinung. Nur metallisches Natrium blieb im Schiffchen zurück.

Die Genauigkeit der Versuche des Herrn HIRSHFIELD und die Richtigkeit seiner Folgerungen sind seitdem von uns geprüft und bestätigt worden.

Nach diesen Versuchsergebnissen wurde zur Umwandlung des Natriumamids in Natriumtrinitrid eine Temperatur von 190° gewählt. Die Temperatur kann 3° oder 4° um diesen Punkt herum schwanken, ohne daß das Resultat wesentlich beeinflusst wird.

In der Hoffnung, den Prozeß durch Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den reagierenden Substanzen abzukürzen, wie es auch bei der Darstellung des Natriumamids geschehen war, wurde der Versuch gemacht, das Stickoxydul durch das geschmolzene Amid in Blasen hindurchtreten zu lassen. Zwei Versuche brachten uns zu der Überzeugung, daß sich hierbei wegen der Bildung der festen Reaktionsprodukte stets das Einleitungsrohr verstopft.

Zur Bestimmung der prozentischen Ausbeute an Natriumtrinitrid wurde das Produkt in viel Wasser gelöst, welches mit Schwefelsäure eben angesäuert war, und die Lösung auf ein bekanntes Volumen verdünnt. In bestimmten Teilen dieser Lösung wurde dann die Stickstoffwasserstoffsäure nach der Methode von DENNIS¹ bestimmt. Nach diesem Verfahren wird die Stickstoffwasserstoffsäure mit Silbernitrat gefällt, das Silbertrinitrid auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Silber reagiert, worauf der Niederschlag auf dem Filter mit heißer Salpetersäure gelöst, das Silber durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Lösung gefällt und das resultierende Silberchlorid gesammelt und gewogen wird. Diese Methode wurde für die in Tabelle III zusammengestellten Daten verwendet.

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 18 (1896), 947.

CURTIUS¹ bestimmte Stickstoffwasserstoffsäure durch Destillation der zu analysierenden Substanz mit Schwefelsäure und fing das Destillat in einem gemessenen Überschuss von $\frac{1}{10}$ -normal Kaliumhydroxyd auf. Andere flüchtige Säuren müssen natürlich abwesend sein. WEST² modifizierte die CURTIUSSCHE Methode durch Anwendung eines gemessenen Überschusses von $\frac{1}{10}$ -normal Schwefelsäure zum Austreiben der Stickstoffwasserstoffsäure aus der Lösung ihres Natriumsalzes. Die Menge der verbrauchten Schwefelsäure wurde dann durch Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ -normal Natriumhydroxyd bestimmt, wobei Phenolphthalein als Indikator diente. Auch hier darf natürlich keine andere flüchtige Säure als Stickstoffwasserstoffsäure vorhanden sein.

c) Die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure aus dem Natriumtrinitrid.

Zur Herstellung der freien Stickstoffwasserstoffsäure wird die wässrige Lösung des Gemisches von Natriumhydroxyd und Natriumtrinitrid, das durch Einwirkung von Stickoxydul auf Natriumamid entsteht, in einen Destillationskolben gebracht und mit einigen Tropfen Lakmuslösung versetzt; hierauf wird ein Scheidetrichter in den Hals des Kolbens eingesetzt, die Ansatzröhre mit einem Kühler versehen und an diesem eine Vorlage mit etwas Wasser befestigt. Die Lösung wird sodann beinahe bis zum Kochen erhitzt und allmählich durch den Scheidetrichter mit Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, bis die Säure im Überschuss vorhanden ist. Man fährt mit der Destillation so lange fort, als das Destillat mit Silbernitrat die Reaktion auf Stickstoffwasserstoffsäure gibt.

Zusammenfassung.

Zur Erleichterung der Übersicht für den Leser soll hier die Methode zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure, die schließlich als Resultat unserer Prüfung des Verfahrens angenommen worden ist, nochmals zusammengefasst werden.

100 g metallisches Natrium werden in eine Nickelschale gebracht und in einem Eisenbade wie beschrieben auf 350° in einem Strome von Ammoniakgas erhitzt, welcher vorher durch Natronkalk und

¹ CURTIUS und RISSOM, *Journ. prakt. Chem.* [2] 58, 261.

² *Journ. Chem. Soc. London* 77, 705.

geschmolzenes Natriumhydroxyd getrocknet worden ist. Während dieses Prozesses darf die Temperatur nicht unter 250° fallen. Das Einlaßrohr für das Ammoniak wird unter die Oberfläche des Natriums gebracht, sobald das Metall geschmolzen ist, so daß das Gas in Blasen durch das geschmolzene Metall aufsteigt. Wenn die Reaktion fast völlig beendet ist (nach etwa 5—7 Stunden), wird das Einlaßrohr aus der Flüssigkeit herausgehoben. Der Ammoniakstrom muß eine gewisse Stetigkeit haben, damit das Metall nicht im Zuflußrohr zurücksteigt. In jedem Falle ist es vorteilhaft, sich gegen die aus einer plötzlichen Verstopfung resultierenden Gefahr dadurch zu schützen, daß man das Einlaßrohr außerhalb des Eisenbades mit einem senkrechten Seitenansatz versieht, der in Quecksilber eintaucht. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß in den entweichenden Gasen Wasserstoff nicht mehr vorhanden ist. Der Wasserstoff kann nachgewiesen werden dadurch, daß man das Gas in einem Reagenzglase sammelt, das Rohr mit dem Daumen schließt und in Wasser eintaucht, (welches das Ammoniak absorbiert) und dann das verbleibende Gas im Reagenzglase mit einer Flamme entzündet. Wenn im Reagenzglase kein brennbares Gas mehr vorhanden ist, kann die Reaktion als vollendet betrachtet werden. Man läßt den Apparat dann auf Zimmertemperatur abkühlen. Es ist nicht ratsam, das ganze bei einer Operation gebildete Produkt in einer Operation mit Stickoxydul zu behandeln wegen der Tendenz zu „kriechen“, die das Natriumtrinitrid zeigt. $\frac{3}{4}$ des erhaltenen Produktes werden deswegen in einem Exsikkator über metallischem Natrium aufbewahrt.

Das Eisenbad mit dem übrigen Natriumamid in der Nickelschale wird nun mit einem Apparat verbunden, der trockenes Stickoxydul liefert. Die Zusammenstellung erfolgt, wie in Fig. 2 angegeben. Das Gas wird durch Erhitzen von Ammoniumnitrat entwickelt. Das Ammonnitrat ist in der Flasche *A* enthalten, die auf einer Eisenplatte steht und durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird. Das Auslaßrohr *B* ist nach unten gebogen und trägt einen Zweiwegehahn *C* und das Seitenrohr *D*. Dies ist am Ende nach unten gebogen und in das Reagenzglas *E* hineingeführt. Das Seitenrohr *D* von zirka 30 cm Länge taucht etwa 1 cm tief in das Quecksilber eines kleinen Zylinder *F* ein. Diese Vorrichtung dient dazu, in *F* das Wasser aufzufangen, welches etwa im Rohr *D* herunterläuft. Gleichzeitig ist so ein Sicherheitsventil geschaffen zum Ablassen des Druckes, wenn etwa im Rohr *W* Verstopfung eintritt. Die Vorrichtung ist deswegen

in der angegebenen Weise getroffen, damit das meiste bei der Zersetzung des Ammoniumnitrats auftretende Wasser aufgefangen wird, bevor es in größeren Quantitäten in die Trockenvorrichtung kommt. Andererseits dient sie dazu, das Zurückfließen der kondensierten Feuchtigkeit in die Flasche *A* zu verhindern. Während der Operation ist der Zweiwegehahn *C* in solcher Stellung, daß die Flasche mit den Trockenmitteln kommuniziert. Ist es notwendig, den Stickoxydulstrom abzustellen, so wird der Hahn so gedreht, daß das

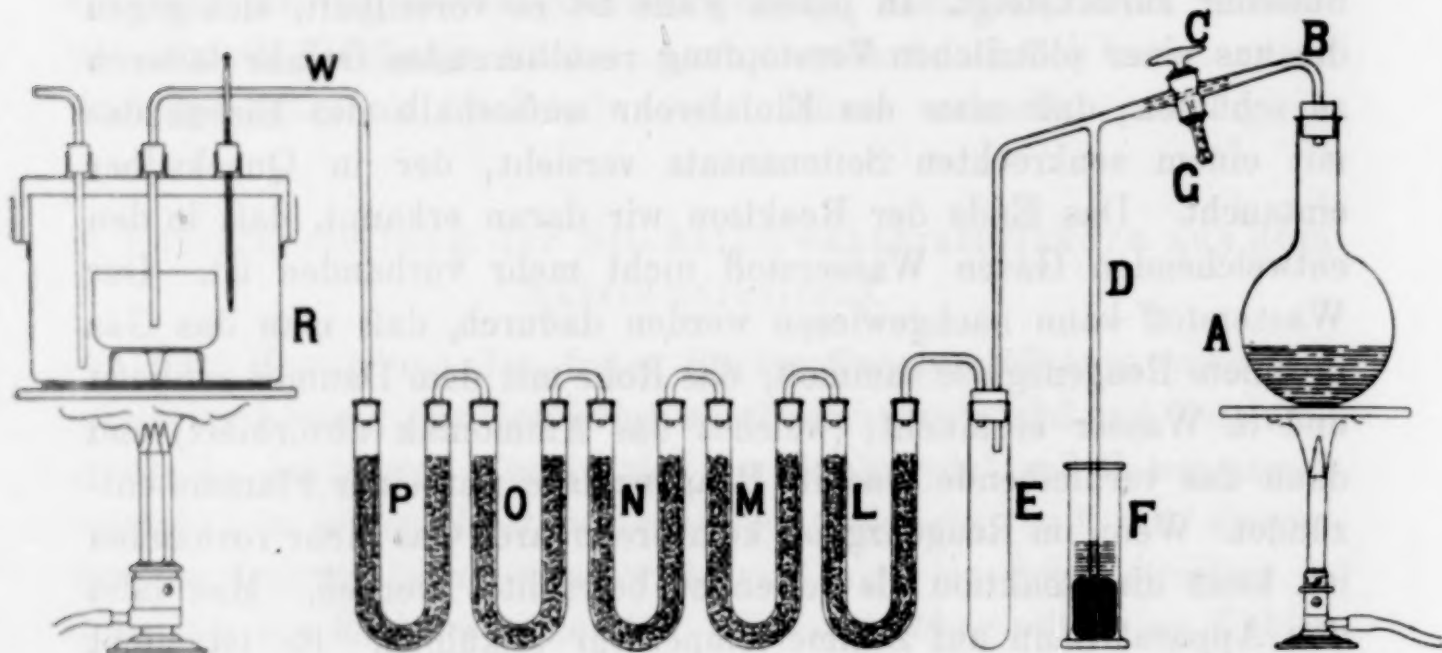


Fig. 2.

Gas aus seiner unteren Öffnung *G* entweicht. Das Reagenzglas *E* dient dazu, das kondensierte Wasser aufzufangen, welches über *D* hinausgelaufen ist. Das Auslaßrohr von *E* ist mit den U-Rohren *L*, *M*, die Natronkalk enthalten, und weiterhin mit den drei U-Rohren *N*, *O*, *P*, mit Natriumhydroxyd verbunden. Hierauf tritt das Gas in das Einlaßrohr *W* des Apparates *R*, der bereits in Fig. 1 dargestellt ist.

Man beginnt nun mit der Entwicklung von Stickoxydul, und wenn alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, wird das Eisenbad auf 190° erhitzt. Bei diesem Teil der Operation wird das Gas nicht durch das geschmolzene Amid in Blasen geschickt, weil das entstehende Produkt fest ist, so daß eine Verstopfung der Zuleitungsrohre stattfinden könnte. Die Umwandlung der 25 g Natriumamid nimmt ungefähr fünf Stunden in Anspruch. Das Ende der Reaktion wird dadurch angezeigt, daß in den aus den Auslaßrohren entweichenden Gasen Ammoniak nicht mehr nachzuweisen ist. Wenn die Umwandlung vollendet ist, wird die Flamme unter dem Bade ausgelöscht und der Inhalt der Nickelschale in einem Strom von

Stickoxydul abgekühlt. Das erkaltete Produkt, das aus einem Gemisch von Natriumtrinitrid und Natriumhydroxyd besteht, wird in Wasser gelöst; die Stickstoffwasserstoffsäure destilliert man in der bereits beschriebenen Weise ab.

Ist die Operation gut geleitet, so entsteht beim Lösen des schliesslich entstehenden Produktes in Wasser kein Gas.

B. Die Zusammensetzung einiger anorganischer Trinitride.

Lithiumtrinitrid und Bariumtrinitrid.

Im Laufe der Untersuchung von DENNIS und DOAN¹ über die Verbindungen des Thalliums wurde eine grosse Menge reiner Stickstoffwasserstoffsäure nach einer Modifikation der Methode von WISLICENUS dargestellt; es wurde jedoch nicht ein systematisches Studium dieser Säure mit anorganischen Basen begonnen, weil sich CURTIUS² im Jahre 1891 ausdrücklich dieses Gebiet zur Bearbeitung reserviert hatte. Als jedoch seit dieser Zeit sieben Jahre verflossen waren, ohne dass irgend eine Veröffentlichung von CURTIUS über die anorganischen Trinitride erfolgt wäre, war anzunehmen, dass dieses Arbeitsgebiet für jeden Forscher zugänglich wäre ohne einen Eingriff in die Rechte des Entdeckers der Stickstoffwasserstoffsäure. Infolgedessen wurde im Jahre 1899 eine in diesem Laboratorium von DENNIS und BENEDICT³ ausgeführte Untersuchung über die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure veröffentlicht. CURTIUS jedoch hatte offenbar angenommen, dass er sich das Recht der Bearbeitung dieses Gebietes dauernd gesichert hätte, denn in einer Veröffentlichung mit RISSOM⁴ über die anorganischen Trinitride, die kurz nach der Veröffentlichung der Untersuchung von DENNIS und BENEDICT erschien, erwähnte er die letztere Untersuchung höflich in den folgenden Worten: „In neuester Zeit nach dem Abschluss unserer Untersuchung haben DENNIS und BENEDICT mitgeteilt, dass sie das Bedürfnis gefühlt haben „ein systematisches Studium der Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure“ zu beginnen und in einer Abhandlung die Resultate mitgeteilt,⁵ welche sie bei der Untersuchung der Elemente der Alkali- und Erdalkalimetalle erhielten“.

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 18, 970.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] 43, 208.

³ *Journ. Am. Chem. Soc.* 20, 225; *Z. anorg. Chem.* 17, 18.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* 58 (1898), 261.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 17, 18.

Z. anorg. Chem. Bd. 40,

DENNIS und BENEDICT stellten die Trinitride von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium durch Auflösen der entsprechenden Hydroxyde in Stickstoffwasserstoffsäure, und die Trinitride von Calcium, Strontium und Baryum durch Lösen der entsprechenden Oxyde in Stickstoffwasserstoffsäure dar. Sie fanden, daß all diese Verbindungen kein Kristallwasser enthalten, ausgenommen die Salze von Lithium und Baryum, von denen das erstere die Formel $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das letztere die Formel $\text{BaN}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt. CURTIUS und RISSOM stellten in dem zitierten Artikel fest, daß alle diese Trinitride frei von Kristallwasser seien, und zum Beweise dieser Behauptung teilten sie Analysen des Lithium- und Bariumtrinitrids mit, die mit den theoretisch für wasserfreie Salze berechneten Werten gut übereinstimmen. Bevor sie jedoch ihre Analysen ausführten, trockneten sie das Lithiumtrinitrid über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz. Ebenso verfahren sie mit dem Baryumsalz. Sie analysierten aber auch lufttrockne Proben dieser Verbindung und nahmen an, daß die Analysen beider Produkte zeigten, daß das Baryumtrinitrid ohne Kristallwasser kristallisierte. DENNIS und BENEDICT hatten nicht die Absicht, zu behaupten, daß sie es für unmöglich hielten, die Trinitride von Lithium und Baryum durch lang fortgesetztes Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure zu entwässern; sie waren auch nicht der Ansicht, daß Analysen von derartig getrockneten Salzen eine richtige Vorstellung von den Zusammensetzungen der Verbindungen geben könnten, wie sie sich aus den Lösungen ausscheiden. Um jedoch sicher zu stellen, daß Kristallwasser in den beiden fraglichen Verbindungen vorhanden ist, stellte Herr J. H. PETTIT in diesem Laboratorium die Trinitride von Baryum und Lithium von neuem her, trocknete die Proben in Luft zwischen Fließpapier und dann über Nacht in einem Exsikkator mit Calciumchlorid. Seine Analysen gaben die folgenden Resultate:

Berechnet für			Gefunden	
	LiN_3	$\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I	II
Li	14.29 %	10.46 %	10.82 %	10.88 %
	BaN_6	$\text{BaN}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I	II
Ba	61.96 %	57.32 %	57.16 %	57.31 %

Um festzustellen, ob das lufttrockene wasserhaltige Baryumnitrid sein Kristallwasser über Schwefelsäure verliert, liefs man 0.2429 g

lufttrockenes Salz zwei Monate in einem Exsikkator über Schwefelsäure stehen. Diese Salzmenge enthält 0.0184 g Wasser bei Annahme der Formel $\text{BaN}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Beim Stehen über Schwefelsäure verlor das Salz 0.0182 g.

Die angeführten Analysen bestätigen die Angabe von DENNIS und BENEDICT, daß Lithiumtrinitrid und Baryumtrinitrid sich aus Lösungen mit je 1 Molekül Kristallwasser abscheiden.

Silbertrinitrid.

CURTIVS¹ gab an, daß Silbertrinitrid in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sei. Beide Angaben sind inkorrekt. Wie DENNIS² bemerkt hatte, ist Silbertrinitrid in heißer verdünnter Salpetersäure löslich und neuere Versuche der Verfasser haben gezeigt, daß diese Verbindung auch in kochendem Wasser etwas löslich ist (ungefähr 0.1 g in einem Liter Wasser), und daß sie aus der Lösung in kleinen Nadeln auskristallisiert. Diese kristallinische Form von Silbertrinitrid wurde bereits von ANGELI³ erwähnt.

C. Eine Methode zum Nachweis der Stickstoffwasserstoffsäure und der anorganischen Trinitride.

Im Jahre 1898 machten CURTIUS und RISSOM⁴ aufmerksam auf die tiefrote Färbung, die entweder indirekt hervorgerufen wird durch Schütteln einer mit Ferrosulfat behandelten Natriumtrinitridlösung mit Luft oder direkt durch Zusatz von Ferrichlorid zu dem Trinitrid. Aus der roten Lösung schied sich beim Kochen das ganze Eisen in Form von Ferrihydroxyd ab, wobei die rote Farbe völlig verschwand. Sogar in der Kälte verblich die Farbe nach und nach und es entstand ein Niederschlag, der ein basisches Ferritrinitrid enthielt. Nebenbei bemerkten CURTIUS und RISSOM, daß das Auftreten dieser roten Farbe „eine charakteristische Reaktion für Stickstoffwasserstoffsäure und Ferrisalze“ wäre.

1900 kamen CURTIUS und DARAPSKY⁵ wieder auf die blutrote Färbung zurück, die durch Einwirkung von Natriumtrinitrid auf

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 3023.

² *Journ. Am. Chem. Soc.* **18** (1896), 947.

³ *Atti. R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **2** I (1893), 569.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* [2] **58**, 261.

⁵ *Journ. prakt. Chem.* [2] **61**, 408.

Ferriammoniumsulfat in hinreichend konzentrierter Lösung entsteht. Sie fanden wieder, daß die gefärbte Lösung ein braunes basisches Ferritrinitrid abschied, welches sofort erschien, wenn die Lösungen verdünnt waren, das sich in konzentrierten Lösungen jedoch erst nach einiger Zeit zeigte.

Bei den Versuchen mit diesen Stoffen im hiesigen Laboratorium ergab sich, daß die rote Färbung, die durch die Einwirkung der Stickstoffwasserstoffsäure oder eines anorganischen Trinitrids auf Ferrisalze hervorgerufen wird, unbegrenzte Zeit haltbar ist, sogar in sehr verdünnten Lösungen, wenn nur dafür Sorge getragen wird, daß das Ferrisalz im Überschuss vorhanden ist. Wenn beispielsweise eine Ferrichloridlösung beliebiger Konzentration mit Stickstoffwasserstoffsäure oder der Lösung eines Trinitrids — gleichfalls beliebiger Konzentration — so lange versetzt wird, bis der zuerst gebildete braune Niederschlag sich beim Schütteln wieder auflöst, so bleibt die Färbung wochenlang stehen. Die Farbe variiert je nach der Konzentration der angewendeten Lösungen von einem hellen rotbraun bis blutrot von solcher Tiefe, daß die Lösung sogar in dünnen Schichten fast schwarz erscheint. In sehr konzentrierten Lösungen bemerkt man den Geruch von Stickstoffwasserstoffsäure. Die Einwirkung eines Überschusses des Ferrisalzes, die sich darin äußert, daß die spontane Fällung des Ferrihydroxyds oder eines basischen Ferritrinitrids aus einer Lösung von Ferritrinitrid verhindert wird, erklärt sich dadurch, daß die Fällung das Resultat einer Hydrolyse ist, welche durch Zusatz eines gleichionigen Salzes verhindert wird, indem die Dissoziation des Ferritrinitrids zurückgeht.

Dies charakteristische Verhalten eines Ferrisalzes gegen Trinitride hat sich hier als nützlich erwiesen bei der Prüfung von Rückständen und von alten Lösungen der Stickstoffwasserstoffsäure. Es ist vielleicht auch wertvoll bei Experimentaluntersuchungen über neue Methoden zur Darstellung der Säure. Um die vollständige Zuverlässigkeit dieser Probe zu sichern, ist eine Untersuchung ausgeführt worden über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösungen von Ferritrinitrid.

Die Farbe dieser Lösung hat bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der Farbe einer Lösung von Ferrisulfocyanat; ist die Farbintensität beider Lösungen dieselbe, so kann man zwischen ihnen mit Hilfe des Spektroskops keinen Unterschied finden. Die Farbintensität beider Lösungen nimmt sehr schnell bei der Verdünnung mit Wasser ab; doch verblasst die Lösung von Ferrisulfocyanat schneller als

die von Ferritrinitrid, wie durch eine Reihe sorgfältiger Versuche mit dem Duboscq-Kalorimeter nachgewiesen wurde. Diese Tatsachen können leicht erklärt werden durch die Annahme, daß die Farbe in beiden Fällen für die nicht dissoziierten Verbindungen charakteristisch ist. Stärkere Verdünnung wird in diesem Fall nicht nur die gefärbten Stoffe auf einen größeren Raum verteilen, sondern wird auch durch Vermehrung der Dissociation ihre gesamte Menge vermindern. So wird bei der Verdünnung einer gegebenen Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser die Farbe auf weniger als die Hälfte ihrer früheren Intensität herabgemindert. Da nun Sulfocyan-säure wesentlich stärker ist als Stickstoffwasserstoffsäure,¹ so sind ihre Salze bei gegebener Konzentration stärker dissoziiert, als die der letzteren. Deswegen findet beim Verdünnen einer gegebenen Lösung von Ferrisulfocyanat eine größere Abschwächung der Farbe statt, als bei der Verdünnung einer Lösung von Ferritrinitrid der gleichen Konzentration.

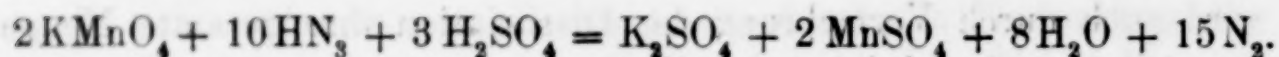
Über die Empfindlichkeit der Ferrichloridprobe für Trinitride läßt sich sagen, daß noch in einer Lösung die einen Gewichtsteil N_3 in 100000 Teilen Wasser enthält, Zusatz von wenig Eisenchloridlösung, die an und für sich nicht hinreicht, eine merkliche Färbung zu bewirken, durch Bildung von Ferritrinitrid eine ganze deutliche Farbe hervorgerufen wird, die sehr gut erkennbar ist, wenn man durch ein Reagenzglas auf einen weißen Hintergrund sieht. Natürlich muß bei solch verdünnten Lösungen darauf geachtet werden, daß man nicht die Farbe des Ferrichlorids selbst für die des Trinitrids hält. Diese Gefahr kann man leicht dadurch vermeiden, daß man dieselbe Menge Ferrichloridlösung, welche bei der Probe benutzt wird, zu einem Volumen Wasser setzt, das ebenso groß ist, wie das Volumen der zu prüfenden Lösung.

Im Hinblick auf die allgemeine Anwendbarkeit dieser Probe ist zu bemerken, daß eine ganze Anzahl anorganischer Trinitride durchgeprüft worden sind, und zwar die Salze von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Quecksilber (Hg'') Kadmium, Nickel u. s. w. sowie auch die verhältnismäßig schwer löslichen Silber- Blei- und Merkur-salze. In jedem Falle entstand die charakteristische Rotfärbung sehr schnell. Sogar in Pyridinlösung wurde trockenes Silbertrinitrid durch Ferrichlorid in derselben Weise gefärbt.

¹ Journ. prakt. Chem. 32 (1885), 300.

D. Die Reaktion zwischen Stickstoffwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Schwefelsäure.

Es liefs sich vermuten, dafs Stickstoffwasserstoffsäure quantitativ durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt werden könnte, wobei ein Reaktionsverlauf nach der folgenden Gleichung wahrscheinlich war:



Vorläufige Versuche zeigten jedoch, dafs die zur Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure notwendige Menge Permanganat gröfser ist, als die angegebene Gleichung erfordert. Die in diesem Kapitel angeführten Versuche wurden unternommen in der Absicht die genaue Natur der Reaktion aufzuklären.

Zuerst wurde der Versuch gemacht, das Verhältniss zwischen Stickstoffwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Schwefelsäure mit Hilfe der gewöhnlichen Titrationsmethoden zu bestimmen. Eine ungefähr $\frac{1}{10}$ norm. Lösung von Kaliumpermanganat wurde zunächst mit Ammoniumferrosulfat auf ihren Gehalt geprüft. Eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure wurde eingestellt durch Fällung abgemessener Mengen mit Silbernitrat, Eindampfen des ausgewaschenen Niederschlages mit Salzsäure und Wägung als Silberchlorid.

Die Titrationsen wurden in der folgenden Weise ausgeführt (in jedem Falle wurde soviel Schwefelsäure zugesetzt, dafs die Lösungen während des ganzen Versuches stark sauer blieben):

1. durch Zusatz einer gemessenen Menge Stickstoffwasserstoffsäure zu einem gemessenen Überschufs von Kaliumpermanganat a) bei Zimmertemperatur (20°) und b) bei 45° . Das überschüssige Permanganat wurde dann mit einer Ammoniumferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert;

2., durch allmählichen Zusatz von Stickstoffwasserstoffsäure zu einer bestimmten Menge Permanganat, bis soeben Entfärbung eingetreten war;

3. durch Zusatz von Stickstoffwasserstoffsäure in geringem Überschufs zu einer gemessenen Menge Permanganat und darauf folgenden weiteren tropfenweisen Zusatz von Permanganat, bis eine ganz schwache Rotfärbung zu erkennen war.

In allen Fällen fand die Reaktion erst nach Minuten statt. Durch Temperaturerhöhung vergröfserte sich die Reaktionsgeschwindigkeit einigermafsen, ohne dafs sonst eine bemerkenswerte Änderung statt-

fand. Bei Temperaturen, die sehr hoch über Zimmertemperatur lagen, schien es ratsam zu sein, die reagierenden Substanzen in einer verschlossenen Flasche aufzubewahren, die mit einem U-Rohr versehen war, welches Silbernitrat enthielt, um etwaigen Verlust von Stickstoffwasserstoffsäure während der Titration bemerken zu können. Bei keinem der Versuche liefs sich ein solcher Verlust feststellen. Die Resultate der Titrationen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

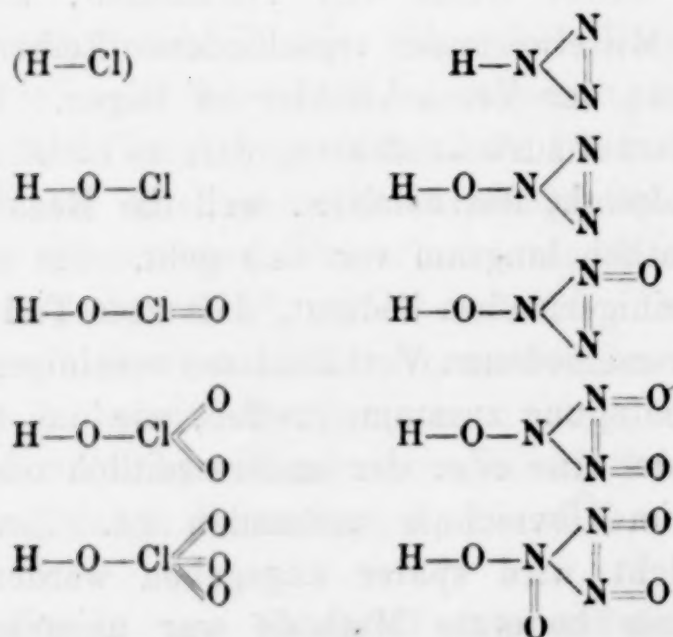
Nr. des Versuches	Zahl der ausgeführten Titrationen	Verhältnis der Mol. HN_3 zu 1 Mol. KMnO_4	
		Grenzen	Mittel
1a	5	2.12—2.22	2.18
1b	6	2.10—2.29	2.21
2	10	2.11—2.39	2.25
3	5	2.40—2.60	2.47

Mittel aus 26 Titrationen 2.27

Aus den angeführten Resultaten ergibt sich, daß diese Methode, das Verhältnis zwischen den beiden reagierenden Substanzen festzustellen, ziemlich wenig zufriedenstellend ist. Sowohl die Abweichungen in einer Reihe von Titrationen, als auch die Abweichungen der Mittelwerte der verschiedenen Reihen scheinen außerhalb der Grenzen der Versuchsfehler zu liegen. Die Schwierigkeit ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß es nicht möglich ist, einen bestimmten Endpunkt festzustellen, weil die Reaktion zum Schluss nur außerordentlich langsam vor sich geht. Sie ist wahrscheinlich auch dadurch einigermaßen bedingt, daß zum Teil die reagierenden Stoffe sich in verschiedenen Verhältnissen vereinigen, wenn sie unter wechselnder Bedingung zusammentreffen, wie das beispielsweise geschieht, wenn der eine oder der andere zeitlich oder lokal während der Titration im Überschufs vorhanden ist. Ein weiterer Grund für diese Ansicht wird später angegeben werden. Die bei den ersten Versuchen benutzte Methode war unzuverlässig, weil bei Zusatz von Stickstoffwasserstoffsäure zu Kaliumpermanganat im Überschufs Manganoxyde wechselnder Zusammensetzung ausgefällt wurden, welche sowohl in Schwefelsäure als in Stickstoffwasserstoffsäure unlöslich sind. Dieses gilt auch dann, wenn eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure während der Titration in der Lösung vorhanden ist.

Die Titrierversuche wurden nun abgebrochen und die entstandenen Reaktionsprodukte qualitativ geprüft. Die zur Prüfung verwendete Lösung erhielten wir durch Zusatz eines sehr geringen Überschusses von Stickstoffwasserstoffsäure zu einer bestimmten Menge Kaliumpermanganat in Gegenwart von Schwefelsäure und Zerstörung der überschüssigen Stickstoffwasserstoffsäure durch tropfenweises Zufließenlassen von Permanganat, bis die charakteristische Farbe soeben zu erkennen war. Es schien nicht erforderlich zu sein, in den Reaktionsprodukten nach freiem N_3 zu suchen, denn es dürfte kaum zulässig sein, mit DENNSTEDT und GÖHLICH¹ anzunehmen, daß die einwertige Nitrin-Gruppe² die in so mancher Hinsicht dem Chloratom ähnlich ist, auch isoliert auftreten kann, auch wenn das Wasserstoffatom von der Stickstoffwasserstoffsäure entfernt werden könnte, ohne daß diese zerstört wird. In diesem Falle würde wahrscheinlich sofort Vereinigung zweier solcher Gruppen eintreten, wie von anderen Forschern vermutet worden ist,³ so daß sich eine Verbindung $(N_3)_2$ bildet, die dem Chlormolekül analog ist.

Es war jedoch theoretisch möglich, daß bei der Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure gewisse sauerstoffhaltige Säuren gebildet werden könnten analog den Oxysäuren des Chlors. Die folgende Liste zeigt die Analogie:



In diesen Verbindungen würde die Trinitridgruppe, je nachdem ein, zwei oder drei ihrer Stickstoffatome fünfwertig würden, einwertig,

¹ Chem. Ztg. 21, 876.

² Als „nitrine“ bezeichnet der Autor den Komplex N_3 . Übers.

³ CURTIUS, HANTZSCH u. andere.

dreiwertig, fünfwertig oder siebenwertig auftreten, ebenso wie man es vom Chloratom annimmt.

Um festzustellen, ob irgend eine solche Stickstoffsäure sich durch Einwirkung von Permanganat auf Stickstoffwasserstoffsäure bildet, wurden Teile der Lösung, deren Darstellung soeben beschrieben ist, sorgfältig destilliert und zwar a) bei 70° und 100° unter gewöhnlichem Atmosphärendruck und b) bei 50° und 80° bei einem Druck von 10 cm Quecksilber. Die Dämpfe wurden in Wasser eingeleitet, welches mit Phenolphthalein versetzt und dann durch sehr wenig Natriumhydroxyd rot gefärbt war. Die rote Farbe wurde in keinem Falle zerstört. Die Abwesenheit von Salpersäure wurde außerdem noch dargetan durch die Tatsache, daß die Probe mit Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure mehrfach negative Resultate ergab.

Um zu zeigen, daß kein Teil des Stickstoffs in Ammoniak oder in andere stickstoffhaltige Basen übergegangen war, die sich sodann in Ammoniumsulfat oder das Sulfat der Base verwandelt hätten, wurde ein Teil der Lösung mit Calciumhydroxyd destilliert. Das Destillat reagierte nicht alkalisch.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß der Wasserstoff der Stickstoffwasserstoffsäure zu Wasser oxydiert und der Stickstoff als Gas abgegeben worden ist, entweder in Form von freiem Stickstoff oder in Form eines seiner nicht Säure bildenden Oxyde.

Während der beschriebenen Titrierversuche war beobachtet worden, daß sich sehr kleine Gasblasen langsam entwickelten in dem Mafse, wie die Entfärbung stattfand. Zuerst wurde angenommen, daß Blasen von Stickstoffwasserstoffsäure durch die Einwirkung der Schwefelsäure aus der Lösung entwichen. Diese Annahme wurde aber dadurch widerlegt, daß in den mit Silbernitrat beschickten U-Rohren keine Trübung nachweisbar war. Beim Schütteln des Kolbens während der Reaktion und sogar nach vollständiger Entfärbung fand eine verhältnismäßig heftige Gasentwicklung statt.

Die Zusammensetzung des Gases wurde qualitativ bestimmt durch Aufsammeln einer Quantität in einer HEMPELSchen Pipette und Behandlung des Gases mit den folgenden Reagenzien: Alkohol, Wasser, Kalilauge, alkalische Pyrogallol-Lösung, rauchende Schwefelsäure und Kuprochlorid. Kontraktion fand nur statt bei Anwendung der alkalischen Pyrogallollösung; hierdurch wurde die Gegenwart von Sauerstoff nachgewiesen. Die Rückstände, die erhalten wurden

beim Behandeln der aus dem Reaktionsgemisch (von HN_3 , KMnO_4 , H_2SO_4) entweichenden Gase, wo also entweder Stickstoffwasserstoffsäure oder Kaliumpermanganat im Überschuss vorhanden war, zeigten keine Volumenänderung beim Durchschlagen des elektrischen Funkens in einer HEMPELSchen Explosionspipette, nachdem sie mit dem doppelten Volumen Wasserstoff gemischt waren. Hierdurch wurde die Abwesenheit von Stickoxyden überzeugend nachgewiesen, eine Tatsache, die schon dadurch wahrscheinlich gemacht worden war, daß beim Passieren des Gases durch Alkohol oder Wasser eine Kontraktion nicht stattfand. Der Rückstand bestand demnach aus Stickstoff.

Um die quantitative Zusammensetzung des Gases unter verschiedener Bedingung (d. h. wenn entweder die eine oder die andere der reagierenden Substanzen im Reaktionsgemisch im Überschuss vorhanden war) zu bestimmen, wurden gemessene Mengen mit alkalischer Pyrogallollösung geschüttelt und die Kontraktion bestimmt.

Es zeigte sich im allgemeinen, daß wenn Permanganat im Überschuss vorhanden war, der Prozentgehalt an Sauerstoff in der Gasmischung nicht sehr konstant ausfiel. Das unlösliche höhere Oxyd von Mangan, das unter diesen Bedingungen ausfällt, besitzt demnach sehr wahrscheinlich eine variable Zusammensetzung. Die Resultate einer Reihe von vier Versuchen, bei denen Permanganat im Überschuss angewendet war, sind in Tabelle V zusammengestellt. Die Resultate wechseln und zwar in der Weise, daß die in Reaktion tretenden Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat in verschiedenen Fällen nicht ein konstantes Verhältnis zu besitzen scheinen. Trotzdem stimmen die Zahlen ziemlich gut überein mit den Mengen, die sich nach der folgenden Gleichung berechnen:

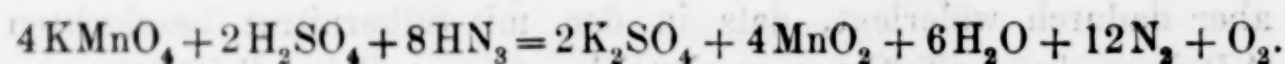


Tabelle V.

Nr. des Versuches	Gew. d. oxydierten HN_3	ccm Sauerstoff		ccm Stickstoff	
		Theorie	Gefunden	Theorie	Gefunden
1	0.0257	0.67	0.7	16.0	17.1
2	0.0249	0.65	0.7	15.5	16.3
3	0.0263	0.68	0.8	16.4	16.2
4	0.0263	0.68	1.1	16.4	16.9

Die angeführte Gleichung, welche durch die erhaltenen Resultate nahe gelegt wurde, stimmt fast überein mit den in Tabelle IV unter 1 a und 1 b aufgeführten Resultaten der Titrationsen. Diese Werte waren gleichfalls durch überschüssiges Permanganat erhalten worden.

Bei Anwendung eines Überschusses von Stickstoffwasserstoffsäure sind die Resultate zufriedenstellender. Eine Reihe von Versuchen wurde ausgeführt, um in Gegenwart von überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure das Verhältnis des entwickelten Stickstoffs zum reduzierten Permanganat zu bestimmen. Das frei gemachte Gas enthielt 92 Vol. Prozent Stickstoff und 8 Vol. Prozent Sauerstoff. V. KNORRE und ARNDT¹ haben bei einer ähnlichen Untersuchung über die Oxydation von Hydroxylamin durch verschiedene Stoffe einen besonderen Apparat vorgeschlagen, der dem doppelten Zwecke dient, das entwickelte Gas zu messen und es für die folgende Analyse vor Zutritt von Luft und anderen Gasen zu schützen. Bei unserer Untersuchung war dies jedoch nicht notwendig, da das unter bestimmten Bedingungen entwickelte Gas in einer HEMPELschen Pipette besonders analysiert wurde, ohne dafs das Gesamtvolumen gemessen wurde. Das ganze Volumen des aus einer bestimmten Menge des Reaktionsgemisches unter analogen Bedingungen entwickelten Gases wurde dann in einem gewöhnlichen LUNGESchen Nitrometer bestimmt. Um die Menge des entwickelten Stickstoffs festzustellen, wurde das Sauerstoffvolumen, wie es sich aus den Analysenresultaten berechnete, vom Gesamtvolumen abgezogen. Bei der Benutzung des Nitrometers wurde die Entwicklungsflasche vor jeder Ablesung in ein Bad konstanter Temperatur eingetaucht. Während der Reaktion mußte die Flasche häufig geschüttelt werden, wodurch die Gasentwicklung erleichtert wurde. Um zu prüfen, ob merkliche Quantitäten des Gases in der Lösung zurückblieben, wurden noch Versuche ausgeführt, bei denen an Stelle des Entwicklungskolbens kleine Erlenmeyerkolben verwendet wurden. Eine der reagierenden Substanzen befand sich im Kolben, die andere in einem kleinen Reagenzglase in dem letzteren. Durch Neigen des Kolbens wurden die beiden Lösungen vermischt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung fast bis zum Kochen erhitzt, worauf man sie bis auf gewöhnliche Temperatur abkühlen liefs. Das Volumen des Gases war nicht merklich gröfser als in dem Falle, wo die Lösung nicht gekocht wurde. Demnach waren merkliche Mengen des Gases nicht in der Lösung zurückgeblieben.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 33 I (1900), 30.

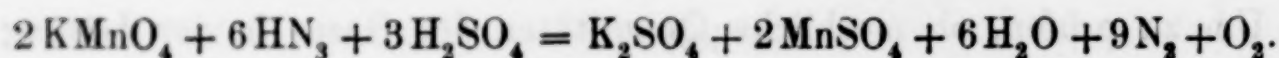
In Tabelle VI sind die Resultate einer Reihe von Versuchen wiedergegeben, die das Verhältnis zwischen entwickeltem Stickstoff und reduziertem Permanganat bei Gegenwart überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure erkennen lassen.

Tabelle VI.

Nr. des Versuches	Angew. KMnO_4 in ccm	Entwickeltes Gas in ccm	Entwickelter N in ccm	Mol. N_2 pro Mol. KMnO_4
1	24.6	24.7	22.7	4.54
2	25.0	25.1	23.1	4.56
3	24.5	24.7	22.7	4.56
4	24.7	24.1	22.2	4.44
5	22.4	22.2	20.4	4.49
6	20.2	20.1	18.5	4.51

Im Mittel 4.52

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß bei Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure das Verhältnis Permanganat: Stickstoffwasserstoffsäure kleiner ist als bei Überschuß von Permanganat; d. h. im ersteren Falle wirkt eine gegebene Menge Permanganat auf mehr Stickstoffwasserstoffsäure ein als im letzteren. Dieser Schluss wird auch in gewisser Weise durch die Resultate der Tabelle IV gestützt, wo wir finden, daß das Verhältnis kleinere Werte besitzt, wenn Permanganat im Überschuß vorhanden ist, als wenn äquivalente Mengen angewendet werden oder wenn Stickstoffwasserstoffsäure im Überschuß vorhanden ist. Die folgende Gleichung stellt die Resultate der Tabelle VI am besten dar:



Um diese Gleichung weiter zu prüfen, wurde das Verhältnis zwischen Kaliumpermanganat und Stickstoffwasserstoffsäure (im Überschuß) bestimmt durch Zusatz einer gemessenen Menge einer titrierten Lösung des ersteren zu einem gemessenen Überschuß des letzteren und Fällung der überschüssigen Stickstoffwasserstoffsäure mit Silbernitrat nach Vollendung der Reaktion. Die Resultate der zwei ausgeführten Versuche sind in Tabelle VII wieder gegeben.

Diese Resultate stimmen gut mit den in Tabelle VI verzeichneten Werten überein und weisen auf dieselbe Gleichung hin. Überdies kann durch Kombination der Resultate von Tabelle VI und VII be-

Tabelle VII.

Nr. des Versuches	Angew. KMnO_4 in ccm	Angew. HN_3 in ccm	Oxyd. Menge HN_3 in ccm	Mol. HN_3 pro Mol. KMnO_4
1	24.6	49.0	17.2	3.08
2	25.0	48.8	16.7	2.94

Im Mittel 3.01

wiesen werden, daß unter den Bedingungen, die bei den Versuchen herrschten, polymerer Stickstoff nicht entwickelt worden ist. Denn wenn 1 Mol. Permanganat wie Tabelle VI zeigt, 3 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure oxydiert, wobei sich nach Tabelle VI 4.5 Mol. Stickstoff als Gas entwickeln, so wird für jedes Molekül oxydierter Stickstoffwasserstoffsäure $1\frac{1}{2}$ Moleküle Stickstoff entwickelt. Demnach tritt der gesamte Stickstoff der Säure als zweiatomiger Stickstoff auf. Eine Dichtebestimmung nach der Methode von DUMAS bestätigte diesen Schluss.

Nur eine experimentell gefundene Tatsache ist nicht in guter Übereinstimmung mit der oben angegebenen Gleichung. Aus den Molekelzahlen erkennt man, daß in dem bei der Reaktion entwickelten Gasgemisch 10 Volumenprocente Sauerstoff und 90% Stickstoff vorhanden sein sollten. Durch den Versuch jedoch ergab sich, daß das Gemisch 8% Sauerstoff und 92% Stickstoff enthielt. Eine Erklärung der Abweichung ist nicht gefunden worden. Er scheint aber nicht schwerwiegend genug zu sein, daß über die Gültigkeit der angegebenen Gleichung irgend ein Zweifel auftreten könnte.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche über die Reaktion zwischen Stickstoffwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat folgt, daß das letztere nicht als genaues quantitatives Bestimmungsmittel für die Säure benutzt werden kann. Von theoretischem Interesse sind die Resultate deswegen, weil sie geeignet sind, die Struktur des Kaliumpermanganat aufzuklären, ein Gegenstand, der von den Verfassern in einer späteren Mitteilung diskutiert werden soll.

Ithaca, New York, Cornell University, März 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1904.

Über Niederschlagsbildungen in Gallerten.¹

Von

JOACHIM HAUSMANN.

Mit 8 Figuren im Text.

I. Über Strukturen von Niederschlägen in Gelen.

Im Jahre 1898 hat R. E. LIESEGANG in seiner Arbeit „Über chemische Reaktionen in Gallerten“² eine Reihe von interessanten Versuchen veröffentlicht, die Anlaß zu dieser Arbeit gaben.

Es handelt sich um die Bildung von Niederschlägen in Gelatine, welche meistens in folgender Weise erhalten wurden: In einer beispielsweise 10%igen Gelatine, wurde in bestimmten Mengen ein Salz aufgelöst z. B. Silbernitrat; diese Silbernitratgelatinelösung wurde alsdann in ein Röhrchen eingesogen und das Röhrchen mit der nach dem Erkalten erstarrten Salzgelatine setzte LIESEGANG alsdann in ein Reagierrohr ein, welches beispielsweise eine Chlornatriumlösung von bekanntem Gehalt enthielt. Es bildete sich dann in der Gallerte ein dichter Niederschlag von Chlorsilber, welcher allmählich unter Bildung einer scharfen Grenzschicht stieg, und LIESEGANG stellte nach bestimmten Zeiten die Höhe der Chlorsilbersäule fest in der Abhängigkeit von der Konzentration sowohl

¹ Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. J. TRAUBE angefertigt und Mitte August d. J. 1903 als Promotionsarbeit der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin vorgelegt. Aus Gründen, welche von mir unabhängig waren, konnte ich dieselbe nicht früher veröffentlichen. Unterdessen erschien in der *Zeitschr. phys. Chem.* 45, 589 bis 607 eine Arbeit von H. W. MORSE und G. W. PIERCE, die zum Teil dasselbe Thema wie die meinige behandelt. Trotzdem ist die Veröffentlichung derselben nicht überflüssig geworden, da die Resultate der genannten Forscher eine willkommene Ergänzung der meinigen bilden.

² LIESEGANG, Chemische Reaktionen in Gallerten, Düsseldorf, Ed. LIESEGANGS Verlag.

der Chlornatriumlösung, wie auch der Konzentration der Gelatinelösung und des Silbernitrats. LIESEGANG hat ferner beobachtet, daß äquivalente Lösungen von Natriumchlorid und Strontiumchlorid, ferner Kaliumbromid und Kaliumjodid in gleichen Zeiten gleich hoch diffundieren.

Am interessantesten sind einige von LIESEGANG beobachtete Strukturen bei Bildung gewisser Niederschläge.

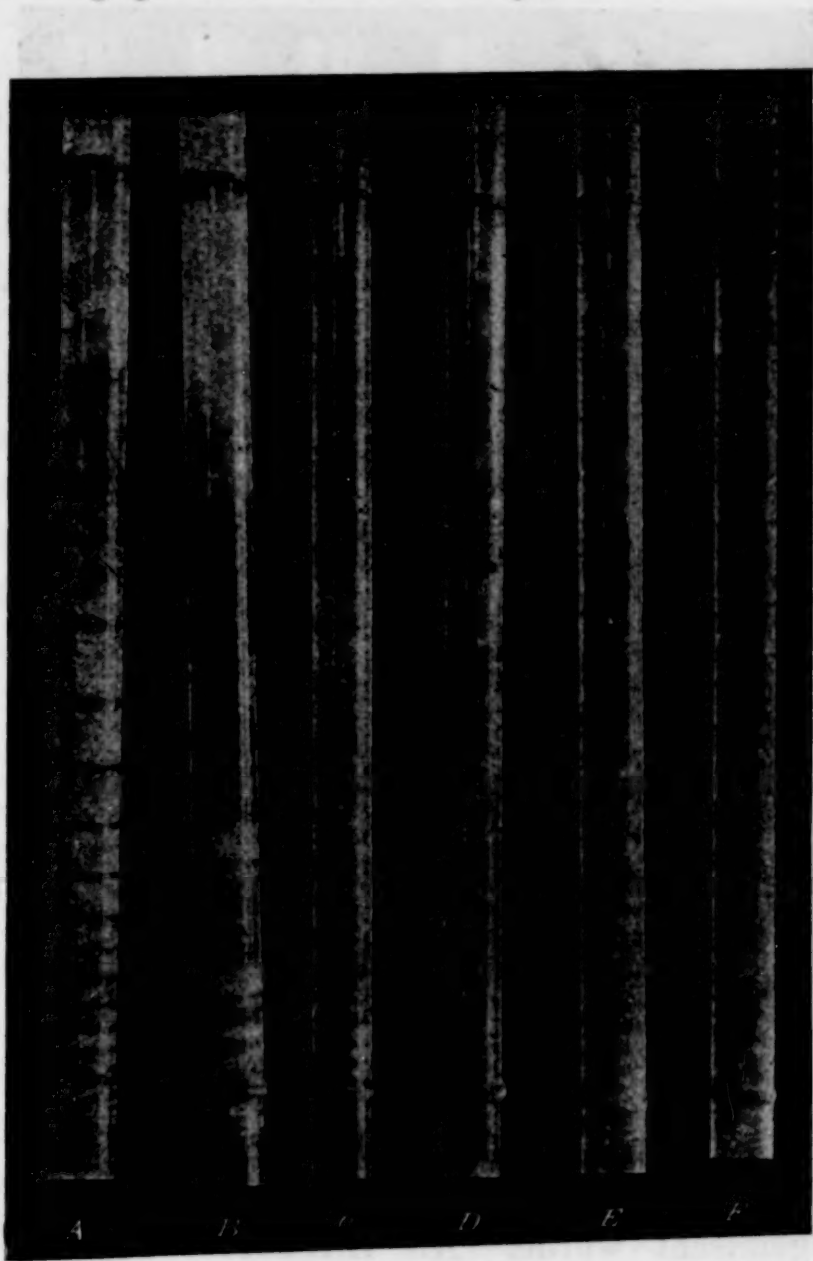


Fig. 1.

Wird beispielsweise eine Silbernitratlösung in eine wässrige Lösung von Ammoniumbichromat eingesetzt, so treten Erscheinungen auf, wie sie in Fig. 1 und 2 photographisch dargestellt wurden.¹ Das Röhrchen füllt sich nicht gleichmäßig mit dem braunrotem Silberbichromat, sondern das Salz lagert sich in Schichten ab, welche in

¹ Herrn cand. chem. FRITZ WENDEL danke ich bestens für die Darstellung der photographischen Aufnahmen für diese Arbeit.

gesetzmäßiger Weise in ganz bestimmten Abständen auftreten. Diese Abstände sind, wie es LIESEGANG beobachtete, im unteren Teil des Rohres sehr klein, dieselben wachsen aber mit der Höhe in regelmässiger Weise. Auch mit der Konzentration der Gelatine und der diffundierenden Lösung verändern sich die Erscheinungen in regelmässiger Weise. Die Zwischenräume der Schichten sind gewöhnlich

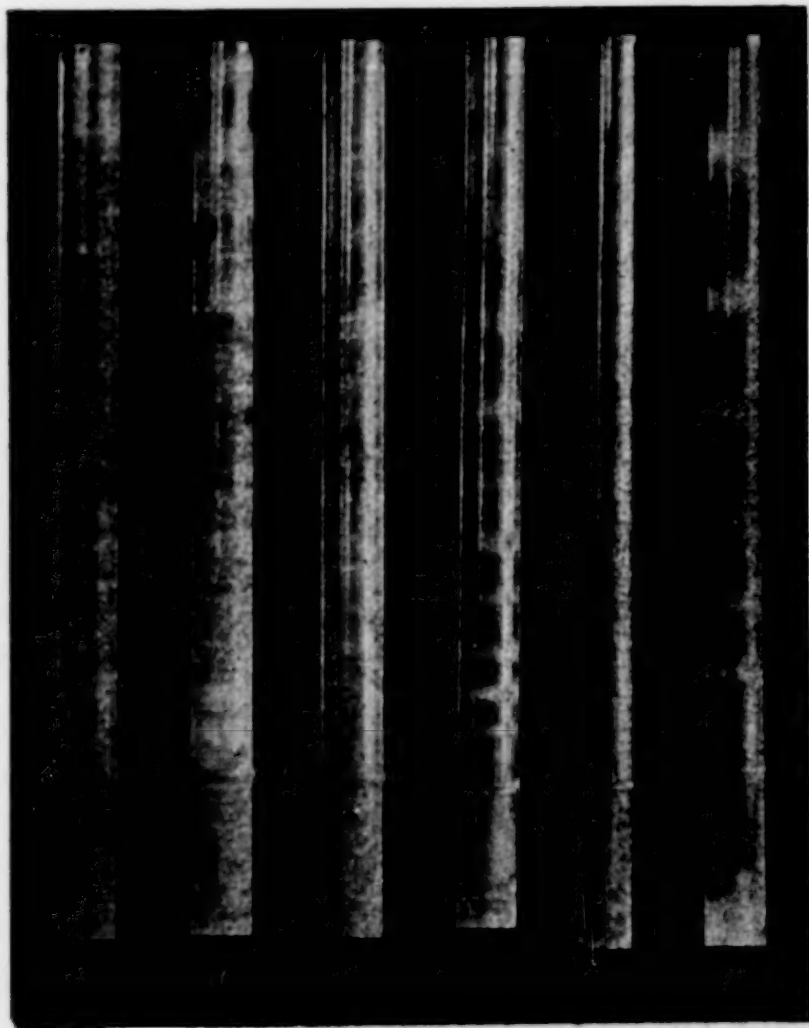


Fig. 2.

klar und frei von Silberbichromat und von dem Salze, welches der Gelatine beigemischt wurde. Als LIESEGANG das Silberbichromat auf Platten entstehen liefs, indem er auf eine Glasplatte, die mit ammoniumbichromathaltiger Gelatine überzogen wurde, einen Tropfen von Silbernitrat erzeugte, traten die Schichten als konzentrische Kreise auf.¹

Ähnliche Strukturen, wie beim Bichromat des Silbers, hat LIESEGANG noch bei einigen anderen Salzen beobachtet. Er erwähnt die folgenden Salze: Silberchromat, Bleichromat, Bleijodid, Blei-

¹ Vergl. die schönen Abbildungen in der Arbeit von MORSE u. PIERCE l. c.

hyposulfit. Ferner entstehen auch ähnliche Schichten beim Eindringen von schwefelsauren Eisenoxydul und von Kaliumferridoxalat in eine Silbernitratgallerte, auch von gelbem Blutlaugensalz in eine mit Kaliumferridoxalat versetzte Gelatine.

Um das Auftreten dieser eigentümlichen Strukturen zu erklären, nimmt LIESEGANG die folgende, von OSTWALD¹ aufgestellte Hypothese an:

OSTWALD bringt die, durch Eindringen eines Silbernitratropfens in eine Ammoniumbichromatgallerte entstehenden Strukturen in Zusammenhang mit der Abscheidung fester Stoffe aus übersättigten Lösungen: „Diffundiert das Silber zum Chromat, so bildet sich zuerst eine, in bezug auf Silberchromat übersättigte Lösung, deren Konzentration in gleichen Entfernungen von Tropfen immer gleich bleibt. Es wird also auch der Zustand, in welchen die metastabile Übersättigung in die labile übergeht², gleichzeitig in einem Kreise erreicht, und in einem solchen beginnt das Ausfallen des schwerlöslichen Salzes, und das überschüssige Salz geht aus der Lösung heraus, während gleichzeitig das lösliche Bichromat verbraucht ist. Erst ein Stück weiter findet das weiter diffundierende Silber wieder genug Chromat, um in den labilen Übersättigungszustand zu gelangen, und der Vorgang wiederholt sich. Dafs die Linien, wie der Versuch zeigt, nach aufsen breiter werden, erklärt sich aus der Verdünnung der Silberlösung bei fortschreitender Diffusion.“

Herr Prof. J. TRAUBE veranlafste mich nun, der Frage näher zu treten, ob nicht diese Niederschlagsbildung in Strukturen eine ganz allgemeine Erscheinung sei, dann aber ganz besonders die Einflüsse festzustellen, welche in bezug auf die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung sich geltend machten.

Ich verfuhr bei meinen Versuchen in gleicher Weise wie LIESEGANG, indem ich eine bestimmte Salzgelatinelösung in einem Röhrchen erstarren liefs und dies Röhrchen in die in einem Reagierglase befindliche Salzlösung einsetzte. Die Röhren hatten sämtlich einen inneren Durchmesser von etwa 3–5 mm, die Höhe der Salzlösung in den Reagiergläsern war stets annähernd die gleiche.

Die Salze (von KAHLBAUM) wurden stets auf Reinheit geprüft, eventuell mehrfach umkristallisiert, in vielen Fällen, besonders wenn es sich um Herstellung von Lösungen von bekanntem Gehalt aus

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **23** (1897), 365.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 302.

leicht verwitternden oder hygroskopischen Salzen handelte, wurden Analysen durchgeführt.

Die benutzte Gelatine war die reinste des Handels. Dieselbe wurde noch besonders nach den Methoden von PRINGSHEIM¹ oder LOBRY de BRUYN² gereinigt.

Ich habe sämtliche Versuche bei Zimmertemperatur vorgenommen und von der Benutzung eines besonderen Thermostaten abgesehen. Um relativ vergleichbare Werte zu erhalten, habe ich die Versuche, welche miteinander verglichen werden sollte, natürlich immer gleichzeitig ausgeführt.

Die Ablesung der Höhe des Niederschlages erfolgte anfangs, indem das Röhrchen auf eine Spiegelglasmillimeterskala gelegt und Sorge getragen wurde, daß keine parallaktischen Fehler erfolgen, oder später mit Hilfe eines Kathetometers.

Meine ersten Versuche hatten den Zweck, den Einfluß wechselnder Gelatinemengen auf die Silberbichromatbildung bei konstanten Salzkonzentrationen festzustellen. Ich liefs den Niederschlag von Silberchromat oder -bichromat sich bilden in einer 0.5, 1, 2, 2.5, 5, 10, 20, 40% iger Gelatine, indem die Salzkonzentrationen der Gelatinelösung bei allen Versuchen konstant gewählt wurden, so daß zu 100 g der angewandten Gelatinelösung 10 ccm einer normalen Silbernitratlösung zugemischt wurden und die erstarrte Silbernitratgelatine in eine $\frac{1}{4}$ norm. wässrige Lösung von Ammoniumchromat bez. Bichromat eingesetzt wurde. Da die Erscheinungen, abgesehen von den Abständen der Schichten, (vergl. weiter unten) im wesentlichen analoge waren, so werde ich mich nur auf die Mitteilung einiger weniger charakteristischen Versuche beschränken.

¹ *Jahrb. f. wiss. Botan.*, 28. Heft, 1895 u. *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1895), 473.

² *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 19 (1900), 236; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3070.

PRINGSHEIM verfuhr meist so, daß er eine abgewogene Menge der Gelatine (etwa 15 g) in 1 l destillierten Wasser, welches jedesmal abgegossen wurde, vier Mal, je 24 Stunden lang, hintereinander auslaugte und nachher bis zum bestimmten Gehalte Wasser hinzusetzte. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade auf 70° C. wurde die erhaltene Gelatinelösung schnell filtriert. Das Verfahren von LOBRY de BRUYN weicht insofern von demjenigen PRINGSHEIMS ab, als er die Gelatine zuerst in Wasser löste und durch Filtrieren dieselbe von suspendierten Verunreinigungen befreite. Die nach dem Erkalten festgewordene Gelatine wurde in würfelförmige Stücke geschnitten und längere Zeit in destilliertem Wasser ausgelaugt. Nachher wurde das Wasser abgegossen und die Gelatine bis zum Auflösen wieder erwärmt.

Ich ging aus von einer 10⁰/₀igen Gelatine (Fig. 1, Röhrchen *C u. D*). Beim Chromat sowohl, wie auch beim Bichromat bilden sich braune Ringe mit klaren Zwischenräumen — etwas höher im Röhrchen schieden sich beim Versuch mit Silberchromat runde Sphärokrystalle aus, die in ebener Fläche gelagert sind. Beim Bichromat dagegen schied sich statt dessen eine helle, orangegefärbte, amorphe Substanz aus, die nicht den ganzen Raum ausfüllt. Im oberen Teil des Röhrchens verschwinden die Linien, es bleibt bloß die orangegefärbte Substanz, die das ganze Röhrchen ausfüllt.

5⁰/₀ige Gelatine und Silberchromat. (Fig. 2 Röhrchen *A*). Es bilden sich im unteren Teil des Rohres dichte, braune Ringe zusammenlagern, welcher vom nächsten durch eine helle Schicht abgegrenzt ist. Diese braunen Ringe werden nach oben hin immer breiter. Im oberen Teil des Rohres bilden sich verschiedene helle Zwischenschichten, die auch untereinander regelmäfsig zunehmen.

5⁰/₀ige Gelatine und Silberbichromat. (Fig. 1 Röhrchen *A* und *B* [*B* enthält zwei Mal soviel Silbernitrat als *A*] Fig. 2 Röhrchen *B*). Die Strukturen waren hier besonders schön. Auch hier scheidet sich zunächst das Bichromat in ganz bestimmten nach oben hin wachsenden Abständen, in scharf begrenzten Schichten aus und zwar mit brauner Farbe. Der Zwischenraum füllt sich in einer nach oben hin scharf begrenzten Schicht mit einer helleren Substanz. Ich habe es versucht hier festzustellen, ob diese helle Zwischensubstanz etwa aus einer neuen Modifikation des Silberbichromats besteht, oder ob nur eine Härtung der Gelatine vorliegt. Wenn mir auch die erstere Feststellung nicht gelungen ist, so folgt doch aus dem Umstande, daß nach einiger Zeit aus der hellen Substanz sich sekundär neue braune Ringe bilden, deren Entfernung von den primären Ringen einem ganz bestimmten Gesetz folgt, daß es sich hier doch wohl nicht um gehärtete Gelatine handeln kann, auch daß die Deutung dieser Erscheinungen nicht ganz so einfach ist, wie es nach der Hypothese von OSTWALD der Fall sein würde. Es soll indessen nicht bestritten werden, daß der Kern dieser Hypothese richtig sein dürfte.

Die anorganische Untersuchung dieser und anderer Strukturen ist nicht sehr einfach und wurde daher nach einigen Fehlversuchen unterlassen, doch mag hier erwähnt werden, daß bei näherer Untersuchung dieser Strukturen sicherlich für den anorganischen Chemiker interessante Resultate sich ergeben werden. Was

die sekundären Ringe betrifft, so waren diese viel breiter als die primären, und es nahm ihre Breite nach dem oberen Ende der Röhren in gesetzmässiger Weise zu, während die Breite der primären Ringe überall, wie die Figur es zeigt, ungefähr die gleiche war.

2.5—0.5 %igen Gelatine Silberchromat. Fig. 2 Röhrrchen *C, E*. [(*C* 2.5 %, *E* 1.5 % Gel.)] Die Schichten werden hier immer dichter, unten so dicht, daß man scharf hinsehen muß, um die Abstände zu beobachten. Die Erwartung, daß bei noch verdünnterer Gelatine die Strukturen ganz aufhörten, bestätigte sich, insofern bei 0.5 % Gelatine und $\frac{1}{2}$ norm. Kaliumchromat tatsächlich keine Struktur mehr zu beobachten war. Der entstandene Niederschlag schied sich hier in dichter, aber zusammenhängender Masse aus. Dieser Umstand deutete darauf hin, daß das Auftreten der von LIESEGANG beobachteten Strukturen ein sehr allgemeiner Vorgang sei und auch dort sich zeigen werde, wo bisher keine Strukturen beobachtet worden waren, vorausgesetzt, daß die Konzentration sowohl der Gelatine wie auch der Salze in entsprechender Weise gewählt wurden.

Beim Bichromat 2.5—0.5 % Fig. 2 Röhrrchen *D* und *F* traten nur insofern abweichende Erscheinungen auf, als die braunen Ringe, die im unteren Teil des Rohres eine dichte und homogene Substanz bilden, im oberen Teil zu sehr breiten Schichten mit weissen Zwischenräumen sich ausbilden. Auch ist es bei Anwendung einer 0.5 %igen Gelatine und $\frac{1}{4}$ norm. $K_2Cr_2O_7$ nicht gelungen eine gänzlich einheitliche Substanz, wie z. B. beim Silberchromat, zu erhalten. Die Versuche mit sehr konzentrierten Gelatinelösungen führten zu folgenden Ergebnissen:

Bei Anwendung einer 20 %igen Gelatine, Fig. 1 Röhrrchen *E*, waren die Erscheinungen beim Bichromat noch ähnlich denjenigen, welche bei 10 % Gelatine beobachtet worden waren nur mit dem Unterschiede, daß die Zwischenräume auch im unteren Teil des Rohres mit der weissen Substanz ausgefüllt waren.

Bei Anwendung einer 40 %igen Gelatine und Silberbichromat. Fig. 1, Röhrrchen *F*, verschwinden die Schichten fast gänzlich, nur im untersten Teil sind noch einige zu beobachten. Das ganze Rohr ist ausgefüllt mit der hellen, orangegefärbten Substanz, in welche einzelne, runde Körper der braunen Substanz eingestreut sind.

Ich habe sodann bei einer grossen Anzahl von Röhrrchen die Entfernung zwischen den einzelnen Schichten mit dem Kathetometer gemessen, um zu prüfen, ob sich hier in bezug auf die Abstände ein mathematisches Gesetz geltend mache. Wenn dieses auch nun

sicherlich der Fall ist, so ist es mir einstweilen nicht gelungen, dasselbe ausfindig zu machen.¹ Auch habe ich die Verhältnisse graphisch dargestellt, indem ich die Anzahl der Schichten als



Fig. 3. Für Silberchromat aus: $F^{-1/4}$, $G^{-1/10}$ norm. Kaliumchromatlösung und entsprechender 10 %igen Silbernitratgelatine.

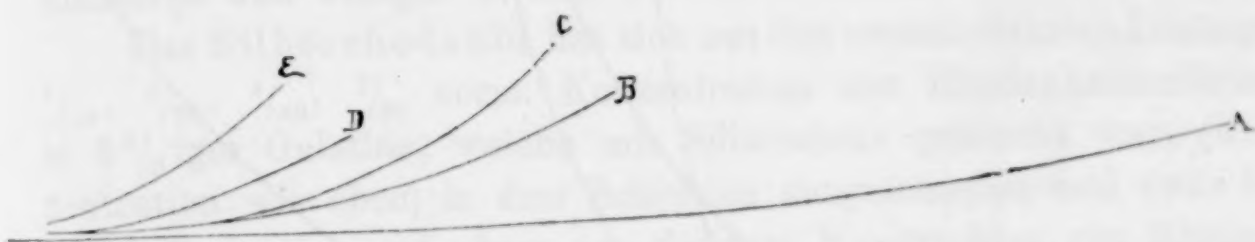


Fig. 4. Für Silberbichromat aus: $A^{-1/4}$, $B^{-1/10}$, $C^{-1/20}$, $D^{-1/40}$, $E^{-1/80}$ normalen Kaliumbichromatlösung und entsprechender 10 % Silbernitratgelatine.

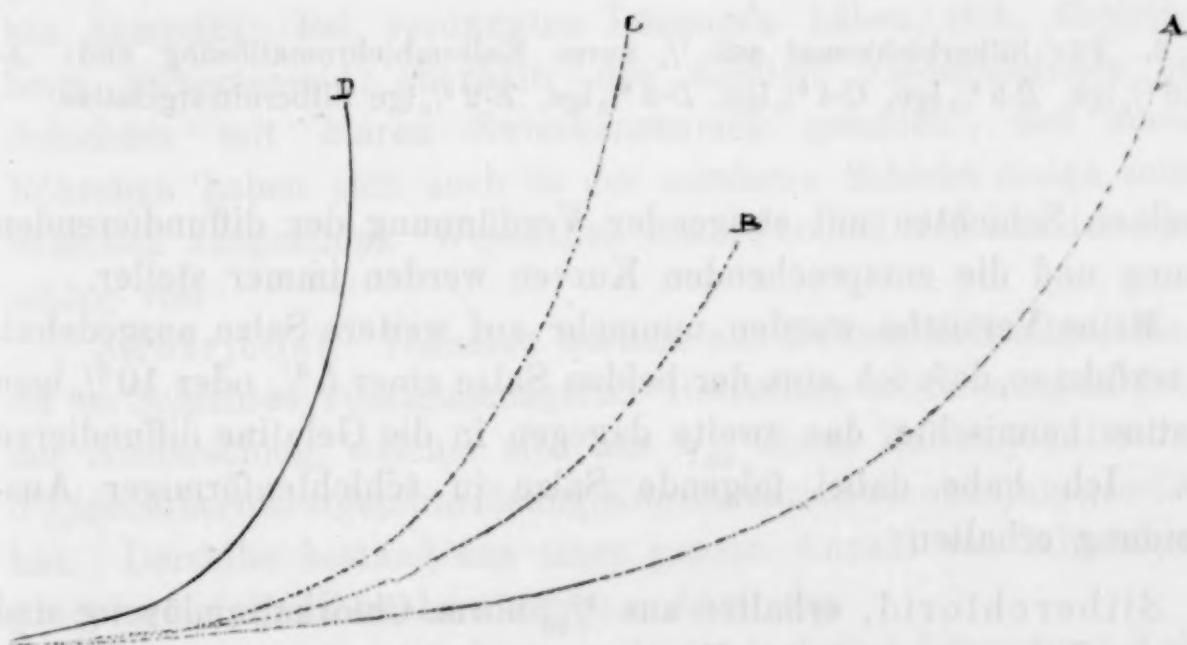


Fig. 5. Für Silberbichromat aus: $A^{-1/4}$, $B^{-1/10}$, $C^{-1/20}$, $D^{-1/40}$ norm. Kaliumbichromatlösung und entsprechender 5 %igen Silbernitratgelatine.

Abszissen, die Entfernung zwischen den einzelnen Schichten als Ordinaten aufgezeichnet habe (Fig. 3—6). Es hat sich gezeigt, daß allgemein je konzentrierter die Gelatine bei gleichem Gehalt der

¹ In bezug auf einige Messungen, welche ich veröffentlicht habe, muß ich auf meine Dissertation verweisen, Berlin, Universität 1904.

Lösung an Kaliumbichromat ist, um so geringer auch die Entfernung zwischen den einzelnen Schichten ist. Die entsprechende Kurve steigt in dem Falle sehr langsam an. Bei derselben Gelatine und demselben Salzgehalt derselben wächst die Entfernung zwischen den

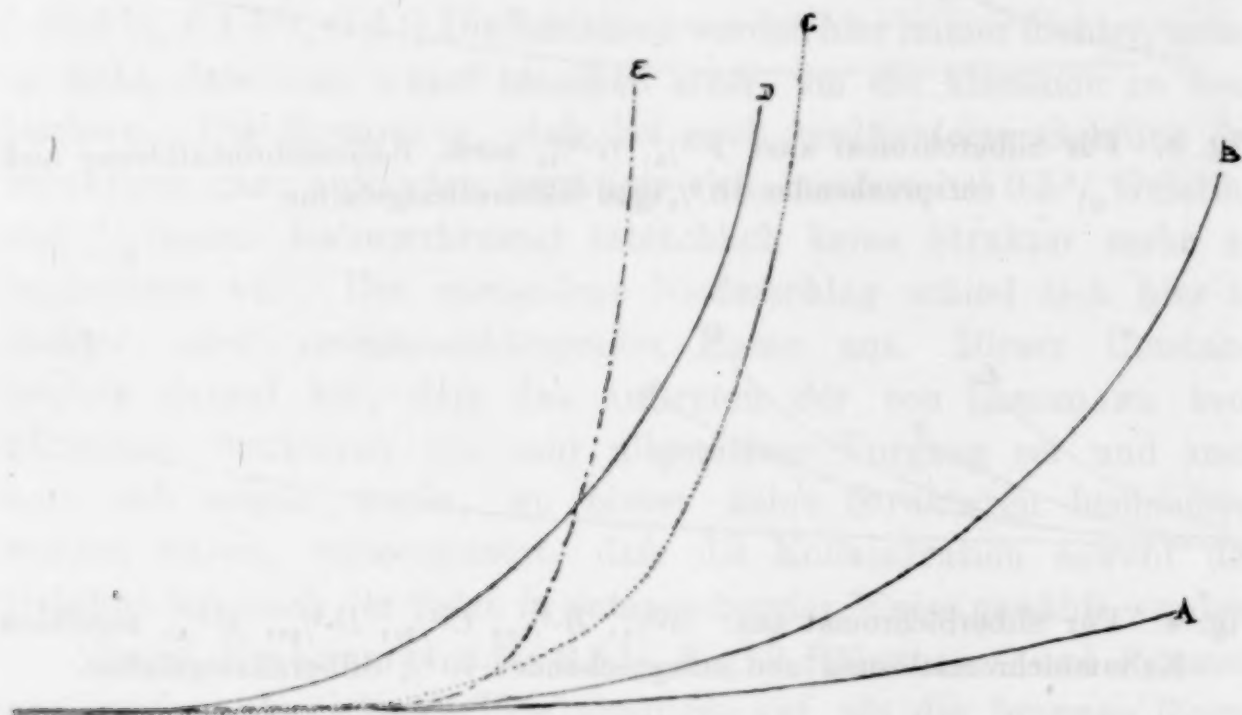


Fig. 6. Für Silberbichromat aus $\frac{1}{4}$ norm. Kaliumbichromatlösung und: A-10 %ige, B-5 %ige, C-4 %ige, D-3 %ige, E-2 %ige Silbernitratgelatine.

einzelnen Schichten mit steigender Verdünnung der diffundierenden Lösung und die entsprechenden Kurven werden immer steiler.

Meine Versuche wurden nunmehr auf weitere Salze ausgedehnt. Ich verfuhr so, daß ich eins der beiden Salze einer 5 % oder 10 % igen Gelatine beimischte, das zweite dagegen in die Gelatine diffundieren liefs. Ich habe dabei folgende Salze in schichtenförmiger Ausscheidung erhalten:

Silberchlorid, erhalten aus $\frac{1}{40}$ norm. Chlorkaliumlösung und 10 % ige Silbernitratgelatine (Konzentration siehe oben) ist, solange es in dem Röhrchen war, dicht und läfst nichts von einer schichtenförmigen Abscheidung erkennen; erst nachdem der Niederschlag mit der Gelatine durch Erwärmen aus den Röhrchen entfernt wurde, wird die außerordentlich feine Struktur erkennbar: die einzelnen Scheiben haben nämlich ihre Ränder an der Glaswand, die dadurch wie gestreift aussieht, zurückgelassen.

Silberbromid, erhalten aus $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{80}$ norm. Bromkaliumlösung und 5 % ige Silbernitratgelatine (Konzentration wie oben), läfst

aufser den, erst durch Entfernung der Gelatine sichtbaren Schichten, bei eben genannten Präparaten nach etwa dreiwöchentlichem Stehen in der Lösung von Bromkalium oberhalb des dichten Niederschlages einige dicke Schichten mit klaren Zwischenräumen erkennen.

Auch das Silberjodid läßt nach Entfernung der Gelatine aus dem Rohr die Ränder der Schichten an der Glaswandung zurück: außerdem wurden scharfe Schichten sichtbar, als ich $\frac{1}{40}$ und $\frac{1}{80}$ norm. Jodkaliumlösung und 10% ige Silbernitratgelatine zusammen ca. acht Wochen lang stehen liefs. Es zeigte sich am oberen Ende des Rohres eine zum Teil kolloidale Ausscheidung, welche aus lauter dichteren und weniger dichten Schichten bestand.

Das Silberrhodanid hat sich aus den verschiedensten Lösungen $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{80}$ norm. Konzentration der Rhodankaliumlösung in 5% iger Gelatine, welche mit Silbernitrat gemischt war, (Konzentration wie oben) in drei Schichten ausgeschieden und zwar bestand die untere und obere aus dichtem Niederschlag von Rhodansilber, die mittlere dagegen aus kleinen runden Körnchen. Diese drei Schichten sind bei allen Röhrchen untereinander ungefähr gleichgrofs, wächst der Niederschlag, so wächst derselbe immer nach oben hin kompakt. Bei verdünnten Lösungen haben sich, ähnlich wie beim Silberbromid oberhalb des dichten Niederschlages einige Schichten mit klaren Zwischenräumen gebildet. Bei manchen Röhrchen haben sich auch in der mittleren Schicht einige schmale Scheiben ausgebildet. Wesentlich anders schied sich aus der Niederschlag von

Silberjodat. Derselbe besteht aus kleinen Kristallen, die sich oft zu Schichten zusammenlagern. Besonders schön ausgebildet war der Niederschlag, welcher sich aus $\frac{1}{40}$ norm. Kaliumjodatlösung in 5% ige Silbernitratgelatinelösung (Konzentration wie oben) ausgeschieden hat. Derselbe bestand aus einer ganzen Anzahl von Schichten mit gleichgrofsen Zwischenräumen. Auch das

Silberorthophosphat aus $\frac{1}{2}$ äquivalenten Lösung von Kaliumorthophosphat und 10% iger Silbernitratgelatine (Konzentration wie oben angegeben), welches sehr kompakt aussieht, ist durch einige hellere unregelmäfsge Schichten durchsetzt.

Interessant war übrigens die, auch schon gelegentlich von anderen gemachte Beobachtung, dafs das ausgeschiedene Silberphosphat sich im Lichte derart schwärzte, wie dies wohl noch für kein anderes Silbersalz beobachtet worden war, eine Beobachtung, die sich vielleicht noch für die Photographie von besonderer Bedeutung erweisen dürfte.

Das Silberpyrophosphat, welches aus $\frac{1}{2}$ äquivalenten Lösung von Kaliumpyrophosphat in der Silbernitratgelatine erhalten wurde, bestand auch aus Schichten, deren Zwischenräume eine etwas weniger dichte Salzausscheidung enthielten.

Bleichlorid wird erhalten aus allen Lösungen von Bleinitrat mit Chlorkaliumgelatine (auf 100 g 10%iger Gelatine 10 ccm norm. KCl-Lösung) in weissen, bald breiten, bald weniger breiten Schichten in unregelmässigen Abständen voneinander.

Das Bleijodid verhielt sich ebenso. Bemerkenswert ist indessen die von mir gemachte Beobachtung, daß zwischen den gelben Schichten des Bleijodids sich weisse einlagern. Ob es sich hier um eine besondere Modifikation von Bleijodid handelt, konnte nicht entschieden werden.

Das Bleisulfat schied sich in dichten weissen Schichten aus.

Von den Quecksilbersalzen wurde das Quecksilberchlorür aus Quecksilberoxydulnitrat und Chlorkaliumgelatine (siehe oben) in Form von weissen Schichten mit unregelmässigen Abständen und Breite erhalten.

Das Quecksilberjodür, erhalten durch Diffusion von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{80}$ norm. Lösungen von Quecksilberoxydulnitrat und Kaliumjodidgelatine (auf 100 g 10%ige Gelatine 10 ccm norm. Jodkalilösung) wurde in regelmässig ausgebildeten, kompakten und sich berührenden Schichten erhalten, welche sich in sehr interessanter Weise durch verschiedene, abwechselnd rote und grüngelbe Farbe unterschieden. Hier handelt es sich wahrscheinlich um abwechselnde Ausscheidung von Quecksilberjodür und -jodid. Bei sehr verdünnten Lösungen entsteht zuerst ein nebelartiger Niederschlag, der erst nach einiger Zeit in die oben genannten Schichten übergeht.

Das Kupferrhodanür, welches sich wahrscheinlich durch Zersetzung des, in verdünnten Lösungen von Kaliumrhodanid und Kupfersulfatgelatine primär entstehenden und in wässrigen Lösungen recht unbeständigen Kupferrhodanids gebildet hat, besteht aus schmutziggrauen, mit kugeligen Flächen begrenzten Schichten.

Interessant ist die Ausscheidung des aus $\frac{1}{80}$ norm. Kalilauge in 5%ige Kupfersulfatgelatine entstehenden Niederschlages von Kupferhydroxyd. Der Niederschlag bleibt nur bestehen an der Stelle, bis zu welcher die äussere Lösung hineindiffundiert ist, und bestand aus ca. sieben schmalen, lasurblauen Scheiben, welche aneinandergelagert sind und einen 1—1.5 mm grossen Raum ausfüllten, während der Rest des Niederschlages vom unteren Ende des Rohres an bis

zu einer Höhe von 16 mm im Überschuss der Kalilauge mit violetter Farbe gelöst wurde. Das Präparat war etwa acht Tage alt.

Außer den bisher beschriebenen Salzen wurden noch die Sulfide einer größeren Anzahl von Schwermetallen in schichtförmiger Struktur erhalten.

Die Sulfide wurden hergestellt, indem ich eine geeignete Lösung eines Metallsalzes in eine Gelatine hineindiffundieren liess, welche 1 farbloses, 2 gelbes Schwefelammonium, 3 Schwefelnatrium enthielt.

Dabei zeigte sich, dass sämtliche Sulfide in kolloidalem Zustande erhalten wurden, wenn Schwefelnatrium angewandt wurde, dagegen bildeten sich mehr oder weniger kompakte Niederschläge, welche bestimmte Strukturen zeigten, wenn gelbes oder farbloses Schwefelammonium benutzt wurde. Es ist dies gewiss eine sehr interessante Erscheinung, deren Grund vorläufig nicht ersichtlich ist.

Lässt man zunächst in eine mit stark gelbem Schwefelammonium versetzten 5%igen Gelatine verschiedene Salze der Schwermetalle hineindiffundieren, so entsteht bei allen, oder fast allen zuerst eine weisse Substanz, die bei manchen kompakt, bei manchen flaumartig ausgeschieden ist und gewöhnlich nachher in das normal gefärbte Sulfid übergeht. In gewissen Fällen scheint es sich hier nur um eine Schwefelabscheidung zu handeln, in manchen anderen dagegen dürften indessen entweder unbekannte Modifikationen der Sulfide oder Polysulfide vorliegen. Es wurden die Sulfide folgender Metalle von mir untersucht: Blei, Silber, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel.

Bleisulfid erhalten aus einer Bleinitratgelatine und Ammoniumpolysulfid, welches in die Gelatine hineindiffundierte. Nachdem das Röhrchen mit der Bleinitratgelatine in das Ammoniumsulfid hineingestellt wurde, entstand zuerst eine schwarze Schicht von Bleisulfid. Oberhalb derselben bildete sich eine weisse, scheinbar homogene Schicht, welche bei genauerer Betrachtung aus einer ganzen Anzahl von schmalen, dicht aneinander gelagerten Scheiben bestand. Diese weisse Substanz ging allmählich in die schwarze über, mit Ausnahme von vereinzelter Schichten, welche grau geblieben sind. Auch die gleich anfänglich schwarze Substanz erscheint bei genauerer Betrachtung aus verschiedenen schwarzen Schichten bestehend. Figur 7 stellt das Präparat dar, wie es etwa nach acht Tagen aussah (*a* schwarze Substanz *b* weisse, *c* freier durchsichtiger

Raum, *d* weißer Ring, *e* weißer Raum, welcher mit weißen Punkten gefüllt war, *f* weißer Ring.

Interessant ist die Struktur des, aus quecksilberoxydulnitrat- und ammoniumpolysulfidhaltiger 5 % iger Gelatine entstandenen

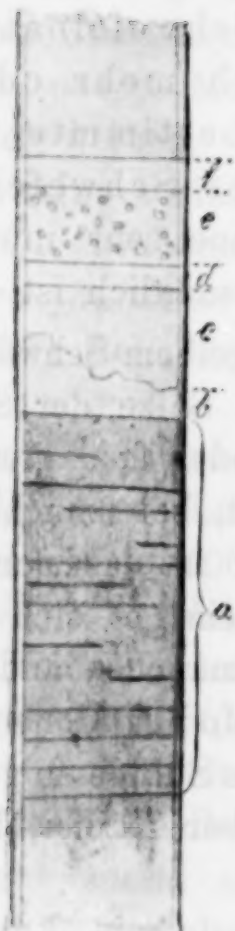


Fig. 7.

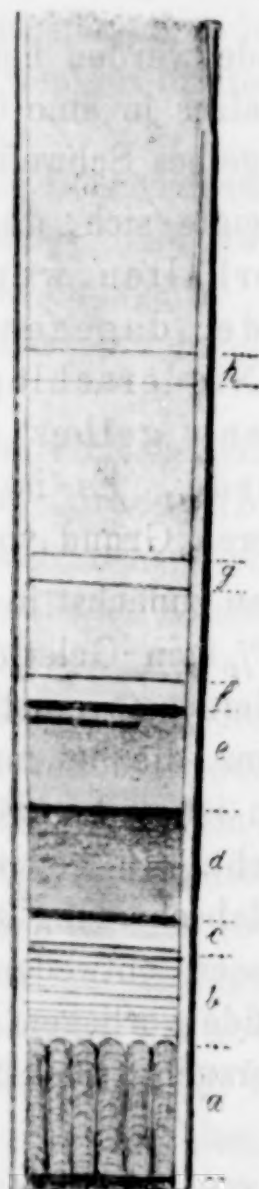


Fig. 8.

Quecksilbersulfids. Figur 8 zeigt den betreffenden Niederschlag schematisch. Derselbe, (welcher sehr langsam entstanden ist,) besteht aus folgenden Schichten. Die unterste Schicht ist schwarz, oberhalb derselben befindet sich eine graue, ca. 3 mm hohe Schicht. Dieselbe besteht aus lauter schmalen, dicht zusammengelagerten Scheiben und ist längs der Wanderung des Rohres gestreift (*a*). Darüber hat sich wieder eine graue Schicht (*b*) gebildet, die gleichfalls aus einer ganzen Anzahl von Scheiben besteht und etwas heller als (*a*) ist. Es folgt alsdann ein schmaler (etwa 1 mm breiter) freier und durchsichtiger Raum (*c*) — *d* ist ein grauer, gestreifter Nieder-

schlag, welcher nach oben etwas dunkler ist. Zwischen *d* und *e* hat sich ein weißer Niederschlag, bei *e* dagegen haben sich zwei Scheiben gebildet, zwischen denen sich ein klarer Zwischenraum befindet. Dann folgt ein dicker, weißer Ring (*e—f*), dem eine Schicht von milchig weißer Substanz folgt (*f—g*); bei *g* und *h* befinden sich weiße Ringe, zwischen *g* und *h* und oberhalb von *n* milchig weiße Schichten.

Auch der Niederschlag von Eisenchlorid scheidet sich in Schichten ab und wächst nach oben hin immer in der Weise, daß eine weiße Substanz, die nachher schwarz wird, sich weiter vorschiebt. Bei mehreren Präparaten wurden vereinzelte, willkürlich zwischen der schwarzen Substanz gelagerte, weiße Schichten festgestellt.

Auch das Silbersulfid und das Kupfersulfid ist deutlich geschichtet und wächst in der Weise, daß eine weiße Substanz sich vorschiebt. Besonders interessant ist die Bildung des Kupfersulfids aus Kupfersulfat und ammoniumpolysulfidhaltiger Gelatine. Zuerst bildet sich der Niederschlag in einer weißen Modifikation, die dicht und scharf abgegrenzt erscheint; nach einer Zeit färbt sich dieselbe allmählich dunkler, und wandelt sich in grün und braungefärbte Schichten mit weißen Zwischenräumen um.

Was diese verschieden gefärbten Niederschläge der Sulfide betrifft, so wurde schon die Vermutung ausgesprochen, daß wir es hier mit Polysulfiden der entsprechenden Metalle zu tun haben. Besonders sprechen die Färbungen beim Kupfersulfid für eine solche Annahme.¹

Läßt man die Niederschläge der Sulfide in einer Gelatine entstehen, welcher farbloses Schwefelammonium zugemischt wurde, so werden die Erscheinungen insofern abgeändert, daß die normal gefärbten Sulfide direkt sich bilden, ohne sich erst aus der oben beschriebenen weißen Substanz zu entwickeln. Indessen ist auch hier manchmal die Bildung weißer Schichten zu beobachten (z. B. beim Kupfersulfid, wo stellenweise sich weiße Schichten bilden). Unter Anwendung von farblosem oder sehr schwachgelb gefärbtem Schwefelammonium habe ich noch folgende Sulfide in Schichten erhalten:

Kobaltsulfid, Nickelsulfid, Mangansulfid, Zinksulfid und Kupfersulfid. Bemerkenswert sind die Niederschläge von Kobalt- und Nickelsulfid. Beim ersten Anblick scheinen dieselben

¹ Vergl. DAMMER, Anorg. Chemie, Bd. II 2, S. 684 u. 685.

aus homogenen, kompakten Massen zu bestehen, bei genauer Betrachtung dagegen weisen dieselben Schichten auf, welche denjenigen der Silberbichromats in der Art der Ausscheidung ähnlich sind — auch hier sind Zwischenringe zu beobachten, ebenso werden die Entfernungen zwischen den einzelnen Schichten mit steigender Anzahl derselben immer gröfser. Der Niederschlag von Kupfersulfid dagegen ist in Schichten mit freien Zwischenräumen ausgeschieden. Diese Schichten sind nicht, wie dies sonst der Fall war, völlig voneinander getrennt, sondern in der mittleren Längsachse des Rohres durch eine Säule von Kupfersulfid miteinander verbunden — auch das Zinksulfid weist einige dünne Streifen auf.

Wesentlich anders werden die Erscheinungen, wenn man Sulfide in eine Natriumsulfidgelatine entstehen läfst. Wie erwähnt wurde, scheiden sich alle von mir untersuchten Sulfide der Metalle unter diesen Versuchsbedingungen in kolloidalem Zustande aus. Ich erhielt kolloidale Lösungen folgender Sulfide.

1. Das Bleisulfid, erhalten aus Bleinitrat und obiger Gelatine-lösung, bildet eine rotbraune, scharf abgegrenzte durchsichtige Schicht.

2. Das Quecksilbersulfid besteht aus zwei Schichten, die untere rotgelb und durchscheinend, die obere dagegen bildet eine hellgelbe Trübung, welche scharf abgegrenzt ist und Opaleszenz zeigt.

3. Das aus Kupfersulfat entstandene Kupfersulfid hat sich als grünbraune, durchsichtige und scharf abgegrenzte Schicht abgeschieden.

4. Das Kadmiumsulfid ist als goldgelbe, durchsichtige, völlig klare Schicht abgeschieden worden.

5. 6. 7. Das Nickel-Kobalt- und Eisensulfid wurden als schwarze, im unteren Teil des Rohres undurchsichtige, im oberen dagegen als durchscheinende und auch sichtbar kolloidale Suspensionen erhalten.

8. Das Mangansulfid wurde in Form von durchscheinenden, nebeligen Schichten erhalten.

9. Das Zinksulfid bildet eine völlig farblose und durchsichtige Schicht. Die Grenzschicht ist infolge verschiedener Lichtbrechung scharf zu erkennen.

Aufser diesen, eben erwähnten Salzen habe ich gelegentlich noch einige andere in kolloidalem Zustande erhalten, welche in Anschluß an die Sulfide der Schwermetalle kurz erwähnt werden mögen. Es sind dies folgende Salze:

Silberjodid wurde aus $\frac{1}{40}$ und $\frac{1}{80}$ norm. Silbernitrat und Kaliumjodidgelatine oberhalb des dichten Niederschlages als gelbe durchsichtige Schicht erhalten.

Quecksilberoxyd (aus allen Lösungen von Kaliumhydroxyd in einer Sublimatgelatine) wurde farblos und durchsichtig erhalten.

Eisenhydroxyd (aus allen Lösungen von Kalilauge in einer Eisenchloridgelatine) bildete sich gelegentlich gelbbraun und durchsichtig.

Kupferhydroxydul ist (aus Kupferchlorürgelatine und Kaliumhydroxyd) eine nebelartige Substanz, welche im auffallenden Lichte gelb, im durchfallenden Lichte violett war.

Kupferrhodanür bildete sich beim Zusammenbringen von Kupferchlorürgelatine und Kaliumrhodanid als milchige, durchscheinende Schicht.

Das Kupferferrocyanid entstand als rotbraune und völlig durchsichtige Schicht, während ich das

Zinkferrocyanid als schwach weiß gefärbte, fast durchsichtige Suspension erhalten habe; dieselbe weist im durchfallenden Lichte einige Schichten auf.

Das Quecksilberferrocyanid endlich wurde als durchscheinende Schicht erhalten, welche von Weiß über Blau in Grün übergang.

Einen Teil dieser kolloidalen Lösungen hat auch schon LOBRY DE BRUYN¹ (vgl. Einleitung) in Gelatine dargestellt.

Während sich bei den bisher untersuchten zahlreichen Niederschlägen fast in allen Fällen eine mehr oder weniger gut ausgebildete schichtenförmige Struktur beobachten liefs, sind in den folgenden Fällen solche Strukturen nicht wahrgenommen worden: Baryumsulfat, Strontiumsulfat, Calciumsulfat, Baryumoxalat, Silberoxalat, Thallochlorid, -bromid, -jodid. Diese Salze entstanden sämtlich in Form von mehr oder weniger schön ausgebildeten Kristallen, die in der Gelatine eingestreut lagen, und zeigten nie eine Spur von einer Schichtenbildung. [Vielleicht besteht hier ein Zusammenhang mit der von LOBRY DE BRUYN² gemachten Be-

¹ l. c.

² l. c.

obachtung, daß diese Stoffe von ihm nicht in kolloidalem Zustande erhalten werden konnten.] Es scheint hiernach, daß die Bildung der geschichteten Strukturen nur bei Bildung amorpher Niederschläge erfolgt, jedenfalls dann nicht, wenn die Stoffe gut kristallisierbar sind.

Der Vorgang der Kristallbildung ist, worauf mich Herr Prof. TRAUBE hinwies, in gewissem Sinne überhaupt mit der Bildung der hier beobachteten Strukturen zu vergleichen.

Ich möchte noch in Anschluß an die oben erwähnten Thallo-salze und bzw. das Thallochlorid und -jodid die folgende Beobachtung nicht unerwähnt lassen. Es zeigte sich, daß bei verdünnteren Lösungen sowohl das Thallochlorid, wie auch das Thallojodid in zwei, nebeneinander bestehenden Modifikationen sich abgelagert haben. Beobachtet man genauer das Thallochlorid, so besteht es im unteren Teil des Rohres aus weißen, im oberen aus hellgelben Kristallen; das Thallojodid dagegen besteht bei konzentrierten Lösungen aus durchaus orangeroten, bei verdünnteren Lösungen des Thallonitrats zur Hälfte aus roten, zur Hälfte aus zitronengelben Kristallen, welche letzteren wieder bei ganz verdünnten Lösungen fast ausschließlich entstehen. Bekannt ist, daß das Thallochlorid unter gewöhnlichen Umständen in weißen Würfeln kristallisiert¹, welche beim Erhitzen gelb werden; das Thalljodid dagegen ist aus verdünnten Lösungen gefällt citronengelb,² aus heißen und konzentrierten orangegelb. Auch beim Quecksilberjodid wurde beobachtet, daß es nicht in der stabileren roten Modifikation entsteht, sondern in der unter gewöhnlichen Umständen erst über 126° C. beständigen gelben Modifikation. Die Erscheinungen stehen mit der bekannten Tatsache im Zusammenhange, daß sich zunächst von zwei möglichen Formen mit Vorliebe die metastabile Form ausscheidet.

Sämtliche bisherigen Versuche sind mit Gelatine ausgeführt worden. Es hatte aber ein besonderes Interesse zunächst auch zu untersuchen, ob andere Kolloide wie Agar-Agar, Stärke sich ebenso verhielten. Daher wurden analoge Versuche mit Silbernitrat und Kaliumchromat bzw. -bichromat angestellt. Bei den Versuchen mit Agar-Agar und Stärke zeigten sich, wenn man die Konzentration entsprechend wählte, Strukturen insofern, als auch hier sich Nieder-

¹ DAMMER, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. II 2, S. 597.

² DAMMER, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. II 2, S. 602.

schläge in Form von Schichten absetzten. Indessen waren die Strukturen bei weitem nicht an Schönheit und Regelmäßigkeit zu vergleichen mit den in Gelatine entstehenden. Sowohl in Agar-Agar, wie auch in Stärkekleister schied sich das Silberchromat und -bichromat in Form von kleinen Kriställchen, die sich schichtenweise abgelagert hatten, aus. Besonders schöne und kantharidenglänzende Kristalle wurden erhalten, als ich 0.5% Agargallerte mit Silbernitrat mischte und darüber $\frac{1}{4}$ norm. Kaliumbichromat schichtete.

Die Versuche mit Dextrin scheiterten an der großen Löslichkeit desselben, und ebenso konnte ich keine Schichtenbildung nachweisen, als ich in Glyzerin Lösungen von Silbernitrat und Kaliumbichromat auch Bleinitrat und Kaliumjodid ineinander hineindiffundieren liefs. Es hätte ja besonders interessiert, auch Schichtenbildung in nicht kolloidalen Lösungsmitteln nachzuweisen. Wenn nun auch die Versuche in Glyzerin nicht zum Ziele geführt haben, so liegt doch die Annahme nahe, daß das Auftreten derartiger Strukturen nicht mit der kolloidalen Natur der Gelatine und nicht mit der von vielen angenommenen Netz- und Wabenstruktur (BÜTTSCHLI,¹ VAN BEMMELEN²) derselben zusammenhängt, sondern bei Anwendung gewöhnlicher Lösungsmittel, wie Wasser, nur deshalb im allgemeinen nicht beobachtet werden, weil hier sofort Störungen infolge der geringen Zähigkeit des Lösungsmittels erfolgen.³ Vielleicht ist hier hinzuweisen auf die bemerkenswerten Beobachtungen von LARSEN.⁴ LARSEN hat folgende Beobachtung gemacht: Erwärmt man in einem Reagierglase eine Salzlösung, deren Konzentration mit der Höhe abnimmt, und kühlt dieselbe nachher schnell ab durch Einstellen in kaltes Wasser, so entstehen in der Lösung regelmäßige schlierenförmige Schichten, deren gegenseitige Entfernung mit abweichender Konzentration nach oben zunimmt. Es liegen hier Erscheinungen vor, die, wie man erkennt, eine gewisse Analogie mit den von mir beobachteten Tatsachen bilden, wenn es sich auch bei den von LARSEN beobachteten Erscheinungen nicht um Niederschlagbildung handelt und die Ursache auch bis zu einem gewissen Grad eine andere sein mag.

¹ BÜTTSCHLI Strukturen, Heidelberg.

² Z. anorg. Chem. 18 (1899), 14.

³ Unterdessen haben MORSE und PIERCE (l. c.) die hier ausgesprochene Vermutung experimentell nachgewiesen.

⁴ Ann. d. Phys., IV. Folge, 9, S. 1186. Pseudomolekülverbindungen.

Endlich möchte ich im Hinblick auf die Annahme von OSTWALD zur Erklärung der Strukturen noch bemerken, daß in Gelatine die meisten Niederschläge zunächst kolloidal gelöst sein dürften. Ist die Lösung an irgend einer Stelle an kolloidal gelöster Substanz übersättigt, so tritt eine Ausscheidung ein, zuweilen in Kristallen oder sonst meist in Form der beobachteten Schichten. Ich möchte hier nochmals auf die Analogie der Abscheidung in Schichten und Kristallen hinweisen.

II. Beziehung der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung zur Wanderungsgeschwindigkeit.

Es wurde in der Einleitung darauf hingewiesen, daß nach LIESEGANG äquivalente Lösungen von Chlornatrium und Chlorstrontium, ferner von Brom- und Jodkalium gleiche Steighöhen zeigen.

Um dieses Ergebnis an einer größeren Anzahl von Salzen zu prüfen, wurden äquivalente Lösungen folgender Salze hergestellt: Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorstrontium, Chlorbaryum, Chlorkalcium, Chlormagnesium, Kadmiunchlorid, Kupferchlorid und Eisenchlorid. Die Lösungen wurden in äquivalenter Konzentration, d. h. ein Grammäquivalent auf 1 l Lösung und in $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{80}$ norm. Verdünnung miteinander verglichen. Die angewandte Silbernitratgelatine hatte die folgende Konzentration: 100 g 10%iger Gelatine wurden mit 10 ccm einer normalen Silbernitratlösung vermischt. Die folgende Tabelle 1 zeigt das Resultat.

Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist das folgende:

Sieht man von den Kupferchlorid- und Eisenchloridlösungen ab, so kann man den folgenden Satz aussprechen: In verdünnten Lösungen ist für äquivalente Lösungen der verschiedensten Chloride die Höhe des Niederschlages jener Lösungen, welcher bei Diffusion in eine Silbernitratgelatine erfolgt gleich groß, die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit nur abhängig von dem sich mit dem Silberion vereinigenden Anion der diffundierenden Lösung — also dem Chlorion — und unabhängig vom Kation, mit welchem dasselbe verbunden ist.

Daß zunächst die Lösungen des Kupferchlorids und Eisenchlorids sich abweichend verhalten, kann nicht weiter auffallen, da bekanntlich diese Salze in ihren Lösungen zum Teil hydrolytisch

Tabelle 1.

Salz	Lösung normal			Lösung $1/10$ normal			Lösung $1/20$ normal			Lösung $1/40$ normal			Lösung $1/80$ normal		
	46	214	382	46	214	382	46	214	382	46	214	382	46	214	382
Ablesung nach Stunden	Millimeter			Millimeter			Millimeter			Millimeter			Millimeter		
NaCl	33.0	68.0		13.75	30.5	40.5	8.75	20.0	26.0	6.25	13.25	17.0	3.0	6.0	8.0
KCl	34.5	72.0		14.5	31.5	41.0	10.0	21.0	26.5	6.25	13.5	17.0	3.0	6.0	8.0
NH ₄ Cl	34.5	72.0		14.5	31.5	41.0	9.0	20.0	26.5	6.25	13.5	17.5	3.0	6.0	8.0
CdCl ₂ wasserfrei	24.75	51.5		12.0	26.0	34.0	—	16.5	22.5	6.25	13.5	17.5	3.0	6.75	8.5
BaCl ₂ + 2H ₂ O	30.0	61.5		13.0	29.5	37.0	9.0	19.0	25.5	6.5	13.5	17.5	3.0	6.0	8.5
SrCl ₂ + 6H ₂ O	28.5	59.5		13.5	28.5	35.5	8.5	18.5	24.5	6.25	13.5	17.0	3.0	6.25	8.25
MgCl ₂ + 6H ₂ O	28.5	57.5		12.5	27.5	37.5	8.75	18.5	24.0	6.25	13.0	16.5	3.0	6.0	8.25
CaCl ₂ wasserfrei	25.5	54.0		13.0	28.5	37.5	9.0	18.5	24.75	6.25	13.75	17.75	3.0	6.25	8.25
CuCl ₂ + 2H ₂ O	27.25	54.5		13.0	28.5	37.25	8.5	19.5	25.25	7.25	15.5	20.0	4.0	9.0	11.0
FeCl ₃ subl.	28.5	59.0		14.5	31.0	40.0	11.25	24.0	31.5	9.0	21.0	28.0	6.0	15.0	21.0

Z. anorg. Chem. Bd. 40.

Tabelle 2.

Ablesung nach Stunden	Lösung normal			Lösung $1/10$ normal			Lösung $1/20$ normal			Lösung $1/40$ normal			Lösung $1/80$ normal		
	27	74	122 242	27	74	122 242	27	74	122 242	27	74	122 242	27	74	122 242
Ablesung nach Stunden	Millimeter			Millimeter			Millimeter			Millimeter			Millimeter		
KCl	28.5	46.5	59.0 74.5	11.8	19.5	25.0 31.5	7.0	11.5	15.5 19.5	4.5	7.5	9.5 11.8	2.0	3.3	4.3 5.5
NaCl	26.0	43.0	54.8 67.5	11.5	19.0	24.0 30.5	6.5	11.0	15.0 18.5	4.5	7.5	9.5 11.5	2.0	3.3	4.3 5.3
NH ₄ Cl	28.5	44.5	59.0 74.5	11.8	19.5	25.0 31.5	7.0	11.5	15.5 19.2	4.5	7.5	9.5 11.5	2.0	3.5	4.5 5.5

gespalten sind. Dafür spricht auch das Ansteigen der Steighöhen mit zunehmender Verdünnung, denn wie es sich weiter unten zeigen wird, beschleunigt das Hydroxylion die Reaktionsgeschwindigkeit.

In konzentrierten Lösungen weicht besonders die Kadmiumchloridlösung ab, und zwar ist die Steighöhe wesentlich geringer, als dies bei anderen Salzen der Fall ist. Auch dieses Verhalten ist in keiner Weise auffallend, denn es ist bekannt, daß gerade die Kadmiumsalze zur Komplexbildung neigen.

Um das höchst bemerkenswerte Resultat, daß für die Reaktionsgeschwindigkeit nur das, in den Niederschlag eintretende Ion der äußeren Salzlösung maßgebend ist, im obigen Fall also das Anion, sicher zu stellen, wurden ergänzende Versuche ausgeführt derart, daß ein Salzpaar gewählt wurde, bei welchem das Niederschlagbildende und in die Gelatine diffundierende Ion das Kation war. Ich liefs äquivalente Lösungen von Silbernitrat und Silberchlorat in $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{40}$ norm. Verdünnung in eine Kaliumchloridgelatine hineindiffundieren. Die angewandte Gelatine war 5%ig, die Konzentration des Chlorkaliums in der Gelatine war so gewählt, daß 100 g der angewandten Gelatine 10 ccm einer normalen Chlorkalilösung beigemischt worden sind. Die folgende Tabelle ergibt die Resultate.

Tabelle 3.

Silbernitrat					Silberchlorat				
Ablesung	1	2	3	4	Ablesung	1	2	3	4
Steighöhe in mm					Steighöhe in mm				
Lösg. $\frac{1}{4}$ norm.	14.5	21.2	25.2	30.0	Lösg. $\frac{1}{4}$ norm.	14.5	21.2	25.0	30.0
Lösg. $\frac{1}{10}$ norm.	9.0	13.5	16.0	19.0	Lösg. $\frac{1}{10}$ norm.	9.0	13.2	16.0	18.7
Lösg. $\frac{1}{20}$ norm.	6.0	8.3	10.2	12.0	Lösg. $\frac{1}{20}$ norm.	5.8	8.0	9.9	11.5
Lösg. $\frac{1}{40}$ norm.	3.2	4.8	5.8	6.7	Lösg. $\frac{1}{40}$ norm.	3.2	4.8	5.8	6.7

Auch hier zeigt sich, daß die Niederschlagshöhe nur von dem, in diesem Falle den Niederschlag bildenden Kation, dem Silber, abhängig ist — und unabhängig von dem Anion, mit welchem das Silber in der Salzlösung verbunden ist.

Dieses Resultat ist zunächst überraschend. Denn wenn man sich auch auf den Standpunkt der Dissoziationstheorie stellt, so

sind die Ionen der Salzlösungen durch elektrische Kräfte miteinander verbunden, und man sollte meinen, daß die Geschwindigkeit, mit welcher das eine Ion, den Niederschlag bildend, fortschreitet, von der Wanderungsgeschwindigkeit des anderen Ions beeinflusst würde. Dies ist offenbar nicht der Fall. Demgemäß findet die bekannte Formel von NERNST¹ für die Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten $D = \frac{2UV}{U+V} R_s^2$, hier offenbar keine Anwendung.

VOIGTLÄNDER² hat u. a. die Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Chloride in Agar-Agar bei 0° bestimmt, und es ist nicht ohne Interesse, diese Diffusionsgeschwindigkeiten hier zu vermerken.

Kaliumchlorid 1.20,
Natriumchlorid 1.09,
Ammoniumchlorid 1.13,
Kaliumchlorid 0.85,
Magnesiumchlorid 0.82,
Baryumchlorid 0.98.

Hier zeigen sich entsprechend NERNST'S Theorie sehr erhebliche Unterschiede, während dieselben verschwinden, sobald mit dem Diffusionsvorgang die Bildung eines Niederschlages verbunden ist.

Darauf hinweisen möchte ich auch, daß nach VOIGTLÄNDER und REFORMATZKY³ die Diffusionsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit in Agar-Agar und in Wasser bei verschiedenen Salzen dieselbe ist. Danach könnte man wohl annehmen, daß die von mir gefundenen Sätze auch für Niederschlagsbildung in reinem Wasser gelten, indessen ist hier die experimentelle Prüfung mit Schwierigkeiten verbunden, wenn auch sicherlich ausführbar. Nach obigen Feststellungen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nur ab von der Wanderungsgeschwindigkeit des in den Niederschlag eintretenden und in die Gelatine wandernden Ions.

Um dieses wichtige Ergebnis weiter zu prüfen, wurde zunächst der Versuch gemacht, das Silber mit dem Thalloion zu vergleichen. Nach KOHLRAUSCH sind die Wanderungsgeschwindigkeiten des Silberions bei 18° C. 54.0, des Thalloions bei 18° C. 66.0; würde

¹ Zeitschr. phys. Chem. 2, 613.

² Zeitschr. phys. Chem. 3, 333.

³ Ber. Berl. Akad. 1902, 586.

Tabelle 4.

Ablesung	$\frac{1}{4}$ norm. Lösung				$\frac{1}{10}$ norm. Lösung				$\frac{1}{20}$ norm. Lösung				$\frac{1}{40}$ norm. Lösung				$\frac{1}{80}$ norm. Lösg.			
	1	2	3		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
	in Millimetern																			
Das Verhältnis von $\frac{\text{ThNO}_3}{\text{AgNO}_3}$	16.0	31.5	39.2		10.5	16.5	19.5	24.9	6.5	10.0	12.0	15.0	3.5	6.0	8.5		—	—	—	—
	20.0	40.0	49.0		13.0	20.5	25.5	31.0	8.0	13.5	16.3	20.2	5.0	8.5	12.0		—	—	—	—
	1.25	1.26	1.25		1.24	1.3	1.3	1.25	1.23	1.35	1.35	1.35	1.42	1.41	1.41		—	—	—	—
Im Durchschnitt	1.25				1.27				1.32				1.41							

man also Höhen der aus äquivalenten Lösungen von Silbernitrat und Thallionitrat in derselben Chlorkalium-Gelatine entstehenden Niederschläge von Silberchlorid und Thallochlorid vergleichen, so sollten die Höhen derselben, falls die oben gemachte Annahme richtig ist, im Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten des Thalloions zum Silberion stehen, allerdings nur unter der weiter unten zu besprechenden Annahme, daß auch die Durchlässigkeit der Niederschlagsmembranen dieselbe ist.

Die Versuche, die Chloride beider Metalle zu vergleichen, schlugen fehl, insofern das Thallochlorid sich nicht wie das Silber in kompakter Form, sondern in kleinen Kristallen abschied, welche in der Gelatine zerstreut lagen. Geeigneter dagegen erwies sich das Thallojodid, welches sich zwar auch in ganz kleinen Kriställchen abschied, doch war die Grenzfläche nach oben so scharf, daß eine annähernde Messung der Diffusionshöhe möglich war. Es wurde also eine 10 %ige Gelatinelösung dargestellt, welche auf 50 g der angewandten Gelatine 5 ccm einer norm. Jodkaliumlösung enthielt. Die diffundierenden Lösungen waren Thallionitrat und Silbernitrat in $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{40}$ und in $\frac{1}{80}$ norm. Verdünnung. Die $\frac{1}{80}$ norm. Lösung des Thallionitrats ist jedoch nicht gestiegen. Die Tabelle 4 enthält die Werte der Messungen.

Man sieht, daß der Erwartung gemäß die Thallonitratlösung höher gestiegen ist, als die Lösung von Silbernitrat und daß das Verhältnis der Niederschlagshöhe mit der Verdünnung zunimmt. Wird die Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions = 54.0 mit 1.25 multipliziert, so erhalten wir die Zahl 67.5 für die Wanderungsgeschwindigkeit des Thalloions. Eine genauere quantitative Übereinstimmung können wir in diesem Falle nicht erwarten, um so weniger als schon mit bloßem Auge zu erkennen ist, daß das sich kristallinisch ausscheidende Thallosalz weit weniger kompakt war, als das Silbersalz, besonders bei großer Verdünnung des Thallonitrats, so daß die Membran dem Hindurchwandern der Ionen einen weit geringeren Widerstand entgegensetzte, als dies beim Silbersalz der Fall war. Deshalb stieg das Thallonitrat höher, als es beim Passieren einer, dem Silberjodid gleich dichten Niederschlagsmembran getan haben würde.

Weit erfolgreicher waren meine Bemühungen, die Wanderungsgeschwindigkeiten des Chlor- Brom- und Jodions zu vergleichen, da alle drei Silberhalogenide sich in kompakter Form mit scharfen Grenzschichten ausschieden. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt und zwar wurden norm. Lösungen von Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium angewandt in $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{40}$ und $\frac{1}{80}$ norm. Verdünnungen. Die angewandte Gelatine enthielt auf 100 g 5% Gelatine 10 ccm einer norm. Silbernitratlösung.

Tabelle 5.

Salz nach Stunden	$\frac{1}{4}$ norm. Lsg.		$\frac{1}{10}$ n. Lösg.		$\frac{1}{20}$ n. Lösg.		$\frac{1}{40}$ n. Lösg.	
	67	116	67	116	67	116	67	116
	Steighöhe in Millimetern							
KCl	29.4	38.0	19.0	24.4	11.4	15.1	6.9	9.0
KBr	30.1	39.4	19.6	25.2	11.8	15.7	7.2	9.3
KJ	30.0	38.8	19.4	24.8	11.6	15.3	7.0	9.1
Das Verhältnis KBr KCl	1.024	1.037	1.032	1.033	1.035	1.039	1.043	1.033
Das Verhältnis KBr KJ	1.003	1.015	1.010	1.016	1.017	1.026	1.028	1.022
Das Verhältnis KJ KCl	1.021	1.021	1.021	1.016	1.017	1.013	1.014	1.011

Das Verhältnis: der Steighöhen von $\text{AgBr} \mid \text{AgCl}$ ist im Durchschnitt
 $= 1.034$, der Wanderungsgeschwindigkeit $\frac{\text{Br}}{\text{Cl}} = 1.0336$.

Das Verhältnis: der Steighöhen von $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgJ}}$ ist im Durchschnitt
 $= 1.017$, der Wanderungsgeschwindigkeit $\frac{\text{Br}}{\text{J}} = 1.0185$.

Das Verhältnis: der Steighöhen von $\frac{\text{AgJ}}{\text{AgCl}}$ ist im Durchschnitt
 $= 1.0167$, der Wanderungsgeschwindigkeit $\frac{\text{J}}{\text{Cl}} = 1.0146$.

Die Versuche zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der drei Halogensalze annähernd gleich groß sind; indessen liefs sich in mehreren Versuchsreihen mit Sicherheit feststellen, daß das Silberbromid stets ein wenig höher stand, als das Silberjodid, und dieses wieder höher als das Silberchlorid. Nun sind die Wanderungsgeschwindigkeiten nach KOHLRAUSCH für das Chlorion 65.44, für das Bromion 67.63, für das Jodion 66.40 (alles bei 18° C.). Setze ich die Niederschlagshöhe in meinen Versuchen für Silberchlorid gleich der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions, also gleich 65.44, so berechnet sich aus dem mittleren Verhältnis der Niederschlagshöhe von $\text{AgBr} \mid \text{AgCl}$ und $\text{AgJ} \mid \text{AgCl}$ die Wanderungsgeschwindigkeit des Bromions und Jodions zu 67.65 bzw. 67.5, insbesondere also beim Brom in guter Übereinstimmung mit KOHLRAUSCHS Zahlen. Es wurden nun ferner die Steighöhen des Silberbromids, Silberjodats und Silberrhodanids verglichen. Die Wanderungsgeschwindigkeiten des Brom-, Rhodan- und Jodation sind nach KOHLRAUSCH bei 18° gleich 67.63, 56.63 und 33.87. Die Gelatine war wieder 5%ig, auch hier war die Menge der norm. Silbernitratlösung derart, daß auf 100 gr. der angewandten Gelatine 10 ccm der norm. Silbernitratlösung kamen. Die Niederschläge bei diesen Versuchen waren indessen nicht so vergleichbar, wie es z. B. der Fall war bei den drei Halogeniden, da das Silberjodat sich kristallinisch, das Rhodanat indessen sich in einer kompakter Form ausgeschieden hatte. Die Tabelle 6 (S. 135) enthält die Zahlen der Messungen.

Tabelle 6.

nach Stunden	$\frac{1}{4}$ norm. Lösg.			$\frac{1}{10}$ norm. Lösg.			$\frac{1}{20}$ norm. Lösg.			$\frac{1}{40}$ norm. Lösg.		
	19	69	117	19	69	117	19	69	117	19	69	117
	Steighöhe in Millimetern											
KBr	13.0	26.5	37.9	9.5	19.0	27.4	6.2	12.2	17.7	3.0	7.0	9.8
KSCN	12.2	24.5	35.1	8.5	17.0	24.6	5.5	11.2	15.9	2.6	6.0	8.8
KJO ₃	9.5	19.5	27.6	6.7	13.5	19.3	4.0	8.5	12.0	2.0	4.7	7.0
Das Verhältnis v. KBr KSCN	1.06	1.08	1.08	1.12	1.12	1.11	1.13	1.19	1.11	1.15	1.17	1.14
Das Verhältnis v. KBr KJO ₃	1.37	1.36	1.37	1.42	1.41	1.42	1.55	1.44	1.48	1.5	1.49	1.41
Das Verhältnis v. KSCN KJO ₃	1.28	1.25	1.27	1.27	1.27	1.27	1.38	1.32	1.25	1.30	1.28	1.26

Das Verhältnis: der Steighöhen des $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgSCN}}$ ist im Durchschnitt
 $= 1.122$, der Wanderungsgeschwindigkeit von $\frac{\text{Br}}{\text{SCN}} = 1.194$.

Das Verhältnis: der Steighöhen des $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgJO}_3}$ ist im Durchschnitt
 $= 1.435$, der Wanderungsgeschwindigkeit von $\frac{\text{Br}}{\text{JO}_3} = 1.997$.

Das Verhältnis: der Steighöhen des $\frac{\text{AgSCN}}{\text{AgJO}_2}$ ist im Durchschnitt
 $= 1.284$, der Wanderungsgeschwindigkeit von $\frac{\text{SCN}}{\text{JO}_3} = 1.672$.

Aus den Werten der Tabelle erkennt man, daß nur das Verhältnis der Steighöhen von $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgSCN}}$ annähernd dem Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von $\frac{\text{Br}}{\text{SCN}}$ gleich ist, während bei anderen Werten große Abweichungen zu verzeichnen sind. Ich darf jedoch mit Sicherheit annehmen, daß die Ursache dieser Abweichungen in der Verschiedenheit der Struktur der ausgeschiedenen Niederschläge zu suchen ist. Die Ausscheidung von Silberrhodanid und besonders von Silberjodat ist viel weniger dicht als diejenige von Silberbromid, so daß die wandernden Ionen in jenen Fällen offenbar eine geringere Arbeit zu leisten hatten wie bei letzterem Salze.

Zink und Kupfer wurden miteinander verglichen, indem äquivalente Lösungen von Zinksulfat und Kupfersulfat mit einer, aus

schwachgelben Schwefelammonium dargestellten Ammonsulfidgelatine zusammengebracht wurden. Da das Zinksulfat nur in $\frac{1}{10}$ norm. Lösung emporgestiegen war, konnten nur diese Lösungen verglichen werden. Zu bemerken ist, daß das Kupfersulfid sich in mehr oder weniger kompakten Zustände ausgeschieden hatte, das Zinksulfid dagegen in kolloidalem Zustande.

Tabelle 7.

Lösung	1. Ablesung	2. Ablesung
	Steighöhe in Millimetern	
ZnSO ₄ $\frac{1}{10}$ norm.	21.3	25.5
CuSO ₄ $\frac{1}{10}$ norm.	19.5	23.3
Das Verhältnis der Steighöhen $\frac{\text{ZnS}}{\text{CuS}}$	1.092	1.094

Die Wanderungsgeschwindigkeit von Zink und Kupfer ist nach KOHLRAUSCH¹ für die vorliegende Verdünnung: Zn = 17, Cu = 15, der Quotient der Zahlen ist 1.13, die Übereinstimmung ist daher einigermaßen quantitativ befriedigend. Mehr ist hier auch nicht zu erwarten, da die Art der Ausscheidung eine so verschiedene war.

Schließlich schien es von Interesse, das Hydroxylion mit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, da bekannterweise die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Ions eine sehr große ist — nach KOHLRAUSCH bei 18° C. = 174.

Äquivalente Lösungen von Kalilauge und Kaliumrhodanid von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{80}$ norm. Verdünnung diffundierten in eine Kupfersulfatgelatine, die auf 100 g 5 % Gelatine. 10 ccm einer $\frac{1}{2}$ normalen Kupfersulfatlösung enthielt. Die Tabelle 8 enthält die Messungen der Niederschlagshöhen.

Tabelle 8.

Salzlösung	$\frac{1}{10}$ norm.	$\frac{1}{20}$ norm.	$\frac{1}{40}$ norm.	$\frac{1}{80}$ norm.
	Steighöhe in Millimetern			
KSCN	19.0	14.0	8.0	15.0
KOH	79.5	52.0	26.0	47.0
Das Verhältnis Cu(OH) ₂ Cu(SCN) ₂	4.17	3.71	3.25	3.13

¹ KOHLRAUSCH u. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898 bei TEUBNER.

Die Grenzschicht beim Kupferhydroxyd war scharf und bestand aus einer schmalen blauen Scheibe, insofern das weiter unten befindliche Kupferhydroxyd sich fortschreitend im Überschusse der Kalilauge löste. Dahingegen war die Grenzschicht beim Kupfer-rhodanid weniger scharf, immerhin aber mit einer Genauigkeit bis auf $\pm 2-3$ mm ablesbar. Es ist übrigens auch sehr wahrscheinlich, daß der Niederschlag von Kupferrhodanid, welcher in Wasser ziemlich unbeständig ist und leicht in Kupferrhodanür übergeht, auch hier sich zersetzt hatte.

Besonders Vertrauen verdienen die Ablesungen in den verdünnten Lösungen und wenn auch eine quantitative Übereinstimmung nicht behauptet werden soll, so ist es doch gewiß beachtenswert genug, daß sich nach KOHLRAUSCHS Zahlen für $\frac{\text{OH}}{\text{SCN}}$ das Verhältnis $\frac{174}{56.6} = 3.07$ berechnet, während ich ein nur wenig größeres Verhältnis festgestellt habe.

Analoge Versuche wurden ausgeführt mit Silber- und Quecksilberoxydsalzen, in der Voraussetzung, daß sich vielleicht primär hier Hydroxyde bilden könnten, ebenso wie es beim Kupferhydroxyd, welches bekanntlich sehr leicht in Kupferoxyd übergeht, der Fall war.

Es wurde eine Silbernitratgelatine hergestellt, die, wie gewöhnlich, auf 100 g 5% Gelatine 10 ccm norm. Silbernitratlösung enthält. Röhrchen mit dieser Gelatinemischung wurden in äquivalente Lösungen von Kaliumhydroxyd und Kaliumbromid eingesetzt, welche in $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{40}$ und $\frac{1}{80}$ norm. Verdünnung angewandt wurden. Die Tabelle 9 enthält die Werte dieser Messungen.

Tabelle 9.

Ablesung	$\frac{1}{10}$ norm. Lsg.			$\frac{1}{20}$ norm. Lsg.			$\frac{1}{40}$ n. Lsg.			$\frac{1}{80}$ n. Lsg.		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Steighöhe in Millimetern											
KBr	16.0	30.5	35.0	10.5	20.0	22.5	—	11.8	13.4	nicht gestiegen		
KOH	21.5	42.5	49.5	13.5	13.5	29.7	—	15.7	17.7			
Das Verhältn- is der Steig- höhen von KOH KBr	1.34	1.39	1.41	1.29	1.33	1.32	—	1.33	1.32			
Im Durchsch.	1.38			1.31			1.325					

Der ausgeschiedene Niederschlag war in beiden Fällen äußerlich kompakt und gleichmäßig dicht. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten $\frac{OH}{Br}$ ist nach KOHLRAUSCH $= \frac{174}{64.67} = 2.69$.

Das von mir gefundene Verhältnis $\frac{Ag_2O}{AgBr}$ ist im Mittel $= 1.34$, also fast genau halb so groß. Die Ursache dieser Abweichung ist leicht zu verstehen, wenn man sich den Vorgang der Silberoxydbildung so verlaufend denkt, daß sich primär Silberhydroxyd bildet und daß alsdann sich zwei Molekeln von Silberhydroxyd, unter Wasserabspaltung zu einer Molekel Silberoxyd verbinden. Wegen dieser Kondensation zweier Molekel zu einer einzigen muß ich das von mir gefundene Zahlenverhältnis mit zwei multiplizieren, um in guter Übereinstimmung mit KOHLRAUSCH das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten zu finden.

Von den Quecksilberverbindungen wurden verglichen das Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid. Die in die Gelatine diffundierenden Lösungen von Kaliumhydroxyd und Kaliumjodid wurden in $\frac{1}{10}$ und in $\frac{1}{20}$ norm. Konzentration angewandt. Die 5%ige Gelatine wurde mit Quecksilberchlorid gemischt.

Tabelle 10.

Ablesung	$\frac{1}{10}$ norm. Lösung			$\frac{1}{20}$ norm. Lösung		
	1	2	3	1	2	3
	In Millimetern					
KOH	29.8	33.0	39.5	21.0	24.0	28.3
KJ	73.5	84.2	102.0	53.2	61.5	72.7
Das Verhältnis der Steighöhen $\frac{HgO}{HgJ_2}$	2.47	2.55	2.58	2.53	2.56	2.57
Im Durchschnitt	2.58			2.55		

Es zeigt sich, daß hier das Verhältnis der scharf ablesbaren Niederschlagshöhen nicht viel geringer ist, als diejenige der Wanderungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Ionen nach KOHLRAUSCH $\frac{174}{66.4} = 2.62$.

Zusammenfassend ergibt sich aus der vorhergehenden Mitteilung zunächst das folgende: Die Versuche, bei welchen die verschiedenen Chloride in ein und dieselbe Silbernitrat-

gelatine hineindiffundierten, sowie diejenigen, bei denen äquivalente Lösungen von Silbernitrat und Silberchlorat in dieselbe Kaliumchloridgelatine hineindiffundierten, zeigen einwandfrei, daß die Steighöhen des Niederschlages, und demgemäß die Reaktionsgeschwindigkeit nur von dem in die Gelatine diffundierenden Ion abhängig ist, welches in den Niederschlag eintritt und unabhängig von dem Kation bzw. Anion, mit welchem dasselbe verbunden ist. Da hier offenbar nur die Diffusionsgeschwindigkeiten der Ionen in Betracht kommen können, so folgt hieraus, daß die Niederschlagshöhe nur von der Wanderungsgeschwindigkeit des in den Niederschlag eintretenden Ions abhängt. Diese Annahme bestätigt sich weiter vor allem durch die Versuche, betreffend die Ausscheidung von Silberchlorid, -bromid, -jodid; die Steighöhen stimmen hier scharf mit den Wanderungsgeschwindigkeiten des Chlor, Brom und Jodions überein.

Die verschiedene Durchlässigkeit der Membranen, infolge der verschiedenartigen Ausscheidung der Niederschläge bei manchen dieser Salze, läßt eine genaue quantitative Übereinstimmung in allen Fällen nicht erwarten.

Jedenfalls ist, worauf mich Herr Prof. TRAUBE hinwies, eine nahe Beziehung zwischen der Niederschlagshöhe, also einer Reaktionsgeschwindigkeit, und der Wanderungsgeschwindigkeit des den Niederschlag bildenden und in die Gelatine diffundierenden Ions nicht zu verkennen, — und das ist ein Ergebnis von hohem theoretischen Interesse, insofern hier die erste nicht elektrolitische Methode zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten vorliegt.

Die Annahme, daß die Niederschlagshöhe der Wanderungsgeschwindigkeit proportional ist, beruht indessen auf gewissen Voraussetzungen, welche einer analytischen Prüfung zugänglich waren.

Zunächst war zu prüfen, ob auch in allen Teilen der Röhren der Niederschlag gleichmäßig dicht war, d. h. ob beispielsweise der Silbersalzniederschlag in gleichen Höhen, oben und unten auch die gleiche Silbermenge enthielt. Ich versuchte daher die Menge des Silbers in verschiedener Höhe der Röhren analytisch zu bestimmen. Es erwies sich die elektrolitische Methode von LUCKOW, welche wir von Herrn Prof. G. VON KNORRE¹ in liebenswürdiger

¹ Es sei mir gegönnt, Herrn Prof. G. v. KNORRE für Ratschläge, die er mir bei der Wahl der analytischen Methode gespendet hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Weise vorgeschlagen wurde, bei meinen Versuchen als vortrefflich geeignet. Der ausgeschiedene Niederschlag des Silbershalogenids wurde in wenig heißem Wasser aufgeschlemmt, mit reinstem Cyankalium im Überschusse versetzt und mit Strömen von 0.25—0.4 Amp. gewöhnlich bei Zimmertemperatur elektrolysiert. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Anwesenheit geringer Mengen von Gelatine, wie dieselben hier in Betracht kamen, die Genauigkeit der Ergebnisse nicht beeinträchtigte.

Es wurden nun zwei, mit Chlorsilber gefüllte Röhrchen von gleichmäßigem Durchmesser mittels einer Feile genau auf die Hälfte geteilt. In der folgenden Tabelle sind die Mengen des ausgeschiedenen Silbers angegeben.

Tabelle 11.

	Silberchlorid	Menge des Ag in g	Länge des Rohres
1a	im oberen Teil	0.0092	33 mm
1b	im unteren Teil	0.0096	33 „
2a	im oberen Teil	0.0121	38 „
2b	im unteren Teil	0.0119	38 „

Man erkennt aus der Tabelle, daß die Mengen des ausgeschiedenen Silbers in demselben Rohr, oben und unten, die gleichen sind.

Nach dieser Feststellung wurde dazu geschritten, die in gleichen Zeiten ausgeschiedenen Mengen von Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid miteinander zu vergleichen, d. h. die Silbermengen festzustellen, in den den Wanderungsgeschwindigkeiten Halogenionen entsprechenden Höhen enthalten waren. Zu den Analysen wurden Röhrchen verwandt, welche zu den früher angegebenen Ablesungen der Steighöhen benutzt worden waren. Folgende Tabelle 12 gibt die Zahlen an.

Tabelle 12.

Versuch	Salz	Menge des Ag in g	angewandter Lösung
1a	AgCl	0.0120	$\frac{1}{4}$ norm. KCl-Lösung
1b	AgBr	0.0122	$\frac{1}{4}$ norm. KBr-Lösung
1c	AgJ	0.0121	$\frac{1}{4}$ norm. KJ-Lösung
2a	AgCl	0.0114	$\frac{1}{10}$ norm. KCl-Lösung
2b	AgBr	0.0115	$\frac{1}{10}$ norm. KBr-Lösung
2c	AgJ	0.0110	$\frac{1}{10}$ norm. KJ-Lösung

Wie die Tabelle zeigt, sind die in Form der Chloride, Bromide und Jodide in gleichen Zeiten ausgeschiedenen Silbermengen gleich groß. In gleichen Zeiten werden somit gleich viel Molekeln Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid gebildet. Dieses Resultat steht in Einklang mit den auf S. 138 gezogenen Schlüssen, und wir sind in der Tat berechtigt, Reaktionsgeschwindigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit der, den Niederschlag bildenden Ionen in der erwähnten Weise in Beziehung zu bringen.

Interessieren mußte jetzt besonders die Feststellung, ob nicht vielleicht beim Silberoxyd die, im Verhältnis zur Wanderungsgeschwindigkeit zu niedrige Steighöhe darauf zurückzuführen war, daß bei Niederschlägen mit mehrwertigen Anionen der Niederschlag dichter war, wie bei denen mit einwertigen Anionen. Ebenso wurde nach dieser Richtung untersucht ein anderes Silbersalz mit mehrwertigem Anion: das Silberorthophosphat, dessen Steighöhe sich zu derjenigen des Silberbromids wie 10.5:21.8 mm verhielt. Daß die Ausscheidung des Silberphosphats eine weit dichtere war, konnte schon mit bloßem Auge erkannt werden. Die Tabelle 13 ergibt die Resultate der Messungen.

Tabelle 13.

Versuch	Salz	Gewicht des abgeschiedenen Ag in Gramm	Die Höhe des zur Analyse angewandten Niederschlages	Diffundierende Lösung
1 a	AgBr	0.0064 g	34.8 mm	$\frac{1}{10}$ n. KBr Lösung
1 b	Ag ₂ O	0.0069 g	49.6 mm	$\frac{1}{10}$ n. KOH-Lösung
2 a	AgBr	0.0217 g	21.8 mm	$\frac{1}{10}$ n. KBr-Lösung
2 b	Ag ₂ O	0.0271 g	32.5 mm	$\frac{1}{10}$ n. KOH-Lösung
2 c	Ag ₃ PO ₄	0.0170 g	10.5 mm	$\frac{1}{10}$ n. äquival. K ₃ PO ₄

Die abgeschiedenen Silbermengen Kol. 3 beziehen sich auf die, in gleichen Zeiten in den in Kol. 4 angegebenen Niederschlagshöhen enthaltenen Mengen Silbers. Es ist bemerkenswert, daß die bei sehr verschiedenen Steighöhen abgeschiedenen absoluten Silbermengen beim Silberoxyd und Silberbromid nicht sehr verschieden ist. Beim Phosphat ist anscheinend eine Abweichung zu beobachten, deren Ursache wahrscheinlich in der teilweisen Wiederauflösung des ausgeschiedenen Silberphosphats zu sehen ist; dieses konnte aber nicht sicher entschieden werden.

Was nun die Theorie der hier ermittelten Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung und der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen betrifft, so wurde schon erwähnt, daß die Theorie der elektrolytischen Dissoziation hier nicht ausreicht. Die auf Grund dieser Theorie aufgestellte Formel von NERNST hat vermuten lassen, daß der Einfluß beider Ionen auch für die Diffusion unter Niederschlagsbildung in Betracht kommen sollte. Es zeigt sich aber nur ein Einfluß des den Niederschlag bildenden Ions der diffundierenden Lösung.

Ein solcher Einfluß einzelner Ionen wurde übrigens schon mehrfach beobachtet. So haben BLAKE¹ und KAHLENBERG² u. a. darauf hingewiesen, daß für die physiologische Wirkung eines Salzes auf den Organismus oft einseitig die Wertigkeit des einen Ions von maßgebender Bedeutung ist.

Eine längst bekannte und genaue untersuchte Tatsache ist der Einfluß des einen Ions bei der Fällung kolloidal gelöster Stoffe durch Elektrolyte (SCHULZE,³ PROST,⁴ LINDNER und PICTON⁵, HARDY,⁶ SPRING,⁷ VON MEYER und LOTTERMOSER,⁸ BODLÄNDER⁹). Es hat sich gezeigt, daß das Ausfällen kolloidaler Lösungen immer von einem Ion des fällenden Salzes abhängig ist, und je nachdem die entsprechende kolloidale Lösung eine anodische oder kathodische Konvektion zeigt — also unter dem Einfluß des elektrischen Stromes zur Anode oder Kathode wandert (QUINCKE,¹⁰ LINDNER und PICTON¹¹ COEHN,¹² SPRING¹³) immer vom Kation oder Anion des entsprechenden Salzes beeinflusst wird. Zur Erklärung obiger Erscheinungen wurden von HARDY¹⁴ und BREDIG¹⁵ statische, von FREUNDLICH¹⁶ zeitliche

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **2**, 369.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 497.

³ *Journ. prakt. Chem.* **25**; 27.

⁴ *Bull. l'Acad. Roy. Belg.* **1887**, 312.

⁵ *Journ. Chem. Soc. London* **67**.

⁶ *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 385.

⁷ *Bull. l'Acad. Roy. Belg.* **1900**, 483.

⁸ *Journ. prakt. Chem.* **56**; 57.

⁹ *Jahrb. f. Mineral.* **93**, 9.

¹⁰ *Pogg. Ann.* **113**, 573.

¹¹ *Journ. Chem. Soc. London* **71**, 568.

¹² *Wied. Ann.* **64**, 217.

¹³ l. c.

¹⁴ l. c.

¹⁵ *Anorg. Fermente*, Leipzig, ENGELMANN.

¹⁶ *Zeitschr. phys. Chem.* **44**, 129.

Vorgänge angenommen. Faßt man die Ausflockung^{*} der Kolloide durch Elektrolyte nach HÖBER¹ als eine chemische Reaktion zwischen Kolloidteilchen und Ionen des Elektrolyten auf, so ist die Analogie zwischen derselben und der von mir untersuchten Niederschlagsbildung eine sehr große. Jedenfalls läßt sich auch eine ähnliche Annahme machen wie es Seitens FREUNDLICH² geschehen ist. FREUNDLICH sucht die Ausflockung der Kolloide durch Elektrolyte durch Annahme einer Ionendiffusion an der Grenzfläche zweier Phasen, an welcher eine elektrische Doppelschicht besteht, zu erklären und gibt durch die Annahme, daß die Oberfläche des kolloidal gelösten Stoffes die Eigenschaft besitze, die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, desjenigen mit entgegengesetzter Ladung, zu beschleunigen, eine recht plausible Bild obigen Vorganges. Machen wir diese Annahme, so würde der Vorgang in unserem Falle etwa der folgende:

Stelle ich ein Röhrchen mit der Gelatinelösung (also z. B. silbernitratthaltiger Gelatine) in ein zweites Salz (z. B. Chlornatrium) ein, so diffundiert das Salz von Orten höherer zu solchen niedriger Konzentration. In dem Augenblicke aber, in welchem es in die Gelatine eintritt, wird im oben genannten Beispiele das Cl Ion der diffundierenden Lösung durch das Ag-Ion in der Gelatine angezogen. Es eilt mit einer seiner Wanderungsgeschwindigkeit proportionaler Beschleunigung voraus und verbindet sich mit dem Silberion zu Silberchlorid. Das zweite Ion wirkt auf diesen Vorgang nicht hemmend, weil dieses Ion ja ein anderes, entgegengesetzt geladenes vorfindet, mit welchem es sich in demselben Augenblicke verbindet.

III. Über Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen.

Herr Prof. TRAUBE machte mich darauf aufmerksam, daß es sich bei den vorliegenden Versuchen um Messung einer Reaktionsgeschwindigkeit in einem heterogenen Systeme handle, daß daher die Bestimmung der Abhängigkeit der Niederschlagshöhe von der Zeit, ein besonderes Interesse beanspruchen könnte. Da indessen die vorhergehenden und weiter folgenden Versuche mich sehr lange in Anspruch genommen haben und bei Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit Untersuchungen im Thermostaten unerläßlich waren, da auch Herr Prof. TRAUBE selbst die Absicht hat, nach vorliegender

¹ R. HÖBER, Physikalische Chemie d. Zelle u. Gewebe, Leipzig 1902, ENGELMANN. S. 169.

² l. c.

Richtung die Versuche auszudehnen, so begnügte ich mich damit, einen vorläufigen Versuch auszuführen, welcher, obwohl die Messungen bei Zimmertemperatur geschahen, doch schon zu dem interessanten Ergebnis geführt hat, daß die hier vorliegende Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorsilberbildung der Diffusionsgeschwindigkeit nach dem Gesetze von FICK¹ proportional ist.

In der folgenden Tabelle 14 enthält die erste Kolumne die Zeit in Minuten nach Beginn des Versuches, in welcher die Ablesung erfolgte. Kolumne 2 enthält die Höhen. Ich habe die Messungen durchgeführt am Silberchlorid, welches aus einer normalen Chlorkaliumlösung in einer 5% igen Silbernitratgelatine, die in 15.5 ccm Gelatinelösung 0.3399 g Silbernitrat enthielt, entstanden ist.

Tabelle 14.

Ablesung	Zeitdauer des Versuches bis zur Ablesung in Minuten t	Höhe in Millimetern h	$\frac{h^2}{t}$
1	115	7.9	0.543
2	263	11.8	0.529
3	1411	27.2	0.524
4	1553	28.9	0.538
5	2875	38.5	0.528
6	4212	46.3	0.509
7	8544	65.5	0.502

In Kolumne 3 sind die Quadrate der Niederschlagshöhen durch die Zeiten dividiert. Wie man sieht, ist dieser Quotient hinreichend konstant.

Die Niederschlagshöhen sind somit den Quadratwurzeln aus den Steighöhen proportional. (Gesetz von FICK.) Es ist bemerkenswert, daß MORSE und PIERCE (l. c.) in bezug auf die Geschwindigkeit der Ringbildung beim Silberbichromat zu dem gleichen Ergebnisse gelangt sind, wenn auch auf einem, wie mir scheint, etwas zu umständlichem Wege.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Räumen des physikalisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle vergönnt, meinem

¹ Siehe VOIGTLÄNDER l. c.

hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. J. TRAUBE für den regen Anteil, den er an meiner Arbeit nahm und die fortwährende Anregung aufs herzlichste zu danken.

Anmerkung: von Prof. J. TRAUBE. Die hier festgestellte Abhängigkeit einer Reaktionsgeschwindigkeit der Niederschlagsbildung lediglich von der Geschwindigkeit der Diffusion der betreffenden Ionen ist von besonderer Bedeutung in Hinsicht auf die neueren Versuche von BRUNNER und die Theorie von NERNST über Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen (vergl. *Zeitschr. phys. Chem.* **47** (1904), 52).

Es scheint mir aber, daß die Beziehung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Diffusionskoeffizienten bzw. Wanderungsgeschwindigkeiten sich keineswegs nur auf heterogene Systeme erstreckt. Es dürfte von besonderer Bedeutung sein, Versuche darüber anzustellen, inwieweit die Geschwindigkeitskoeffizienten k der GULDBERG-WAAGESchen Gleichung in homogenen Systemen auf einfache Diffusionskoeffizienten zurückzuführen sind. Darüber gedenke ich Versuche zu unternehmen.

In bezug auf die beschriebenen Strukturen, möchte ich die physiologische Bedeutung noch besonders hervorheben und darauf hinweisen, daß die Bildung der Netz- und Wabenwände in einem Gel sehr wahrscheinlich ein ganz analoger Vorgang ist, wie die Bildung der hier beschriebenen Strukturen.

Da Niederschlagsbildungen in den Zellwandungen und anderen Teilen der Organismen nicht selten sind und namentlich in toxikologischer Beziehung ein erhebliches Interesse beanspruchten, so verdient auch die Feststellung, daß die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung nur von der Wanderungsgeschwindigkeit des in den Niederschlag eintretenden Ions abhängt, die Beachtung der Physiologen, um so mehr, als dieser Satz wahrscheinlich doch zu verallgemeinern sein dürfte.

Prof. J. TRAUBE.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisch-chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1904.

Über basische Quecksilbersalze.

Von

ALVIN J. COX.

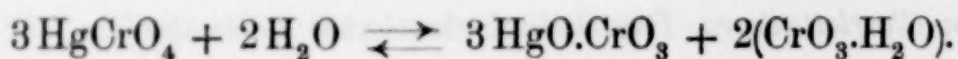
Mit 8 Figuren im Text.

Einleitung.

Bei einer Untersuchung, die E.M.K. folgender Ketten zu messen:

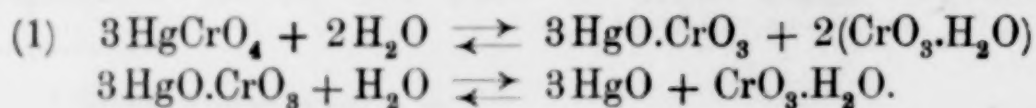
- (1) $\text{Hg} \mid \text{HgCrO}_4, 1 \text{ n. CrO}_3 \mid \text{N.E.} = \pi$
- (2) $\text{Hg} \mid \text{HgCrO}_4, 0.1 \text{ n. CrO}_3 \mid \text{N.E.} = \pi$
- (3) $\text{Hg} \mid \text{HgCrO}_4, 0.01 \text{ n. CrO}_3 \mid \text{N.E.} = \pi$

stellte es sich als unmöglich heraus, ein Gleichgewicht des depolarisierenden HgCrO_4 mit einer bestimmten CrO_3 -Konzentration zu erlangen. Es ergab sich nämlich, daß beim Schütteln einer Lösung von bestimmten CrO_3 -Gehalt mit HgCrO_4 als Bodenkörper, die CrO_3 -Konzentration ab- oder zunahm, je nachdem die CrO_3 -Konzentration größer oder kleiner als 0.7 n. war. Mit andern Worten, im Falle (2) u. (3) wurde der Bodenkörper HgCrO_4 nach folgender Gleichung unter Bildung eines basischen Salzes hydrolysiert



Da das zuerst gebrauchte Quecksilberchromat nicht rein war, sondern etwas basisches Salz, $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$, enthielt, so war bei Kette (1) Gelegenheit gegeben, daß sich unter dem Einflusse der starken CrO_3 -Lösung mehr neutrales Salz bildete, entsprechend der Reaktion von rechts nach links bis zur Herstellung der Gleichgewichtskonzentration 0.7 n. CrO_3 .

Wie wir später sehen werden, existiert nur ein basisches Salz, $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$, und die Hydrolyse des Neutralsalzes HgCrO_4 unter dem Einfluß von H_2O verläuft nach folgender Gleichung in zwei Phasen.



In der Literatur sind bisher eine grössere Anzahl basischer Salze angeführt, welche jedoch höchst unwahrscheinlich sind. DAMMER¹ z. B. führt nicht weniger als sechs basische Quecksilberchromate an:

- (1) $2\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$
- (2) $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$
- (3) $7\text{HgO} \cdot 2\text{CrO}_3$
- (4) $4\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$
- (5) $5\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$
- (6) $6\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$.

Aber die Existenz derartiger Salze ist schon in der älteren Literatur angezweifelt worden. So sagt z. B. FREESE²: „Die Existenz eines $\frac{2}{7}$ -chromsauren Quecksilberoxyds, das von GEUTHER³ beschrieben worden, ist nach meiner Ansicht in Frage zu stellen“.

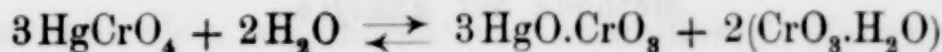
So lange man keine Methoden hatte, um derartige Salze zu isolieren und als Individuen zu erkennen, konnte es geschehen, daß man Gemische für homogene chemische Verbindungen ansah, und die Analyse solcher Gemische konnte Formeln liefern, welche dem Gesetze der multiplen Proportionen, wenn auch oft mit unwahrscheinlich hohen Molekularkoeffizienten, entsprachen.

Ein Mittel, um derartige Probleme zu lösen, ist, wie auch schon W. LASH MILLER und FRANK B. KENRICK⁴ vor einigen Jahren gezeigt haben, die Anwendung der Phasenregel. Sie erlaubt nicht nur eine Klassifikation derartiger Salze, sondern sie gibt uns auch eine Methode zu ihrer Darstellung in reinem Zustande an die Hand.

Wir wollen die Phasenregel auf einen bestimmten Fall anwenden und benutzen sie in folgender Form:

$$\text{Komponenten} - \text{Phasen} + 2 = \text{Freiheiten.}$$

Das Gleichgewicht:



repräsentiert ein System von drei Komponenten, HgO , CrO_3 , H_2O . Es muß daher beim Vorhandensein von 4 Phasen in einem voll-

¹ DAMMER, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 3, S. 584.

² Pogg. Ann. 140, 82.

³ Ann. Chem. Pharm. 106, 244.

⁴ Trans. Roy. Soc. Canada [2] 7 (1901), 35; Journ. phys. Chem. 7 (1903), 259.

ständigen Gleichgewichte sich befinden, und dies ist der Fall beim Vorhandensein von neutralem Salz, basischem Salz, Lösung und Dampf. Bei Festlegung über die Temperatur ist es invariabel, so daß die Lösung eine bestimmte unveränderliche Zusammensetzung zeigen muß.

Wenn wir zu dem 4-Phasen-Systeme Wasser hinzufügen, so kann sich also die Lösung nicht ändern, sondern es verändert sich vielmehr zunächst lediglich die Zusammensetzung des Bodenkörpers, welcher ein Gemisch von neutralem und basischem Salze ist, indem die relativen Mengen dieser beiden festen Phasen sich verschieben; und zwar nimmt die Menge des neutralen Salzes ab. Ist nun so das neutrale Salz und damit 1 Phase verschwunden, dann tritt eine Freiheit auf, das System ist univariant und wir können nun die Konzentration der Lösung so lange ändern, bis eine neue feste Phase erscheint. Als solche tritt in unserem Falle festes HgO auf, entsprechend der Gleichung



Man kann also bei allmählicher Verdünnung an der Konstanz der Lösungskonzentration erkennen, daß zwei feste Phasen, d. h. zwei chemische Individuen am Boden liegen, und das Verdünnungsintervall, in dem die Lösungskonzentration variabel ist, kennzeichnet das Vorhandensein eines chemischen Individuums am Boden, so daß man so die einzelnen Individuen systematisch aufsuchen und isolieren kann.

Um die existierenden basischen Salze unter Benutzung dieser Theorie festzustellen, wurden folgende Experimente mit HgCrO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgSO_4 , HgF_2 , HgNO_3 , Hg_2SO_4 ausgeführt.

Methode der Analyse.

Die basischen Salze des Quecksilbers sind im allgemeinen amorph und unlöslich; allein die Möglichkeit, sie durch Waschen mit H_2O zu reinigen, ist besonders wegen der Hydrolyse ausgeschlossen. Nur in speziellen Fällen, in denen die Zusammensetzung der Niederschläge durch solche Behandlung nur sehr langsam verändert wird, ist dies Verfahren erlaubt. Beim basischen Merkurichromat z. B. würde das Waschen mit Wasser nur einen unmerklichen Säureverlust zur Folge haben, während es bei Nitrat und Sulfat über-

haupt nicht anwendbar ist. Die Analyse ist mit keinen besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Es war vollständig genügend, eine gewisse Menge des Niederschlages herauszunehmen, bevor derselbe hydrolysiert zu werden begann. Er wurde entweder gar nicht gewaschen oder höchstens mit Säure von Gleichgewichtskonzentration. Darauf wurde er zwischen Fließpapier abgepresst und an der Luft oder, wenn er sich nicht veränderte, im Luftbade bei fast 100° getrocknet. Die Quecksilberbestimmungen wurden sämtlich elektrolitisch gemacht. Die allgemeine Methode war folgende. In eine 50 ccm Platin-Schale wurden 0.2 bis 0.5 g Hg-Salz hineingewogen und mit so wenig wie möglich ca. 10% HNO_3 versetzt. Häufig wurde auch an Stelle derselben die Säure des entsprechenden Salzes hinzugefügt. Dann wurde verdünnt und mit 0.1—0.2 A. bei gewöhnlicher Temperatur ca. 14 Stunden lang elektrolysiert. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde zunächst ohne Stromunterbrechung mit H_2O ausgewaschen und der Niederschlag noch einige Male mit H_2O nachgespült. Nach dem Abfließen des Waschwassers wurde der Quecksilberniederschlag so weit wie möglich von den Wasserresten durch Filtrierpapier befreit und schließlich im Exsikkator getrocknet.

CrO_3 wurde nach der wohlbekannten Methode durch Titrieren in H_2SO_4 -Lösung gegen FeSO_4 bestimmt.

N_2O_5 , SO_3 und F konnten der hydrolytischen Salzspaltung wegen einfach durch Titration gegen sehr verdünnte KOH (0.2—0.05 n.) vollständig gemessen werden. Die Genauigkeit dieser letzten Methode tritt bei einer Prüfung der Tabellen und Kurven dieser Abhandlung deutlich zu Tage. Wenn die Säurekonzentration einer Lösung, welche ein neutrales oder basisches Salz als Bodenkörper enthält, unterhalb eines gewissen Wertes, nämlich unterhalb des hydrolytischen Dissoziationsdruckes der Säure des Salzes, gehalten wird, dann wird das Salz vollständig in Säure und HgO gespalten. Es war daher erforderlich, die Titration mit sehr verdünnter KOH mit Phenolphthalein als Indikator I auszuführen. Es wurde Sorge getragen, daß die Hydrolyse eine vollständige war, und dementsprechend wurden auch gut übereinstimmende Resultate erhalten.

I. Merkurisalze.

a) HgCrO_4 .

Zur Darstellung des neutralen Merkurichromats HgCrO_4 wurde HgO mit demselben Gewichte CrO_3 und Wasser gekocht nach einer

Vorschrift von GEUTHER¹. Das Produkt wurde durch einen Gooch-tiegel abfiltriert und mittelst Durchsaugens von Luft getrocknet. Nach gutem Durchmischen ergab eine quantitative Analyse folgende Werte.

Gef. 33.36% 33.40% CrO₃
66.6 % HgO als Rest.

66.6% HgO entspricht nach der Formel HgCrO₄ 30.9% CrO₃, so daß der Rest von 2.5% als freie CrO₃ aufzufassen ist.

Die stufenweise Hydrolysierung der Neutralsalze wurde im Schüttelthermostaten ausgeführt und zwar, wenn nicht anders bemerkt, bei 50°.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

W = Menge des Wassers, welche in die Flasche hineingegeben wurde,

t = Zeit des Schüttelns in Tagen.

G = Anzahl der Kubikzentimeter Lösung, welche zur Analyse herausgenommen wurden.

R = Überbleibende Quantität der Lösung, welche dann wiederum verdünnt wird.

n = Titer von 1 ccm Lösung in Kubikzentimeter 0.1 n. FeSO resp. $\frac{1}{1}$ n. KOH.

m = Anzahl Mole Säure pro Liter.

Hg = g Quecksilber in 1 ccm. Lösung.

Hg' = Mol Quecksilber pro Liter.

q = Verhältnis von HgO und Säurerest im Bodenkörper.

Von den analysierten Salze (mit 33.4% CrO₃, 66.6% HgO) wurden 38.085 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

(S. Tabelle I, S. 151.)

Wenn wir annehmen, daß in den Versuchen 1, 2, 3, 4 je dieselbe Hg-Menge in die Lösung übergegangen war, wie in 5, was theoretisch notwendig ist, so ergibt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers, nachdem er aufgehört hat CrO₃ abzuspalten, indem

¹ GEUTHER, *Ann. d. Chem.* 106, 244. Nach der Theorie sieht man leicht ein, daß eine rationelle Vorschrift nur die Bedingung enthalten sollte, nicht mehr Wasser zu nehmen, als daß die übrig bleibende CrO₃ eine mindestens 0.7 n. CrO₃-Lösung bildet (s. S. 146).

Tabelle I.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									HgO : CrO ₃	
1	20	6	10	10	↑ 22.25 22.23	0.74	—	0.0745	3 : 2.876	↑ 2 feste Phasen in wechselndem Mengenverhältnis am Boden ↓
2	20	1	20	10	↑ 22.01 22.03	0.73	—	0.0745	3 : 2.522	
3	30	1	20	20	↑ 20.40 20.52	0.69	—	0.0745	3 : 1.990	
4	20	2	10	30	↑ 20.85 20.87	0.70	—	0.0745	3 : 1.64	
5	10	2	10	30	↑ 21.95 21.95	0.73	0.0149	0.0745	3 : 1.460	
6	10	2	10	30	↑ 21.07 21.07	0.706	0.0149	0.0745	3 : 1.28	
7	10	2	10	30	↓ 21.52 21.45	0.72	0.0148	0.074	3 : 1.09	
8	10	3	10	30	↑ 19.18 19.18	0.64	0.0121	0.0605	3 : 1.00	↑ 1 feste Phase kon- stanter Zusammensetzung am Boden ↓
9	10	2	10	30	↑ 14.18 14.17	0.475	0.070	0.035	3 : 1.00	
10	10	2	10	30	↑ 10.52 —	0.356	—	—	3 : 1.00	
11	25	5	10	45	↑ 6.44 6.45	0.216	0.0078	0.0039	3 : 1.00	
12	70	14	10	—	↓ 2.77 —	0.093	—	—	3 : 1.00	

¹ Die *n*- resp. *m*-Werte sind ein wenig schwankend, in deutlicher Abhängigkeit von *t*: das hydrolytische Gleichgewicht stellt sich offenbar erst ziemlich langsam ein, da ein fester Stoff beteiligt ist.

man von der ursprünglich angewandten Menge festen Salzes die herausgelösten Quanta von CrO₃ und HgO abzieht, zu

$$\begin{aligned} \text{HgO} &= 86.3\% \\ \text{CrO}_3 &= 13.7\% \end{aligned}$$

was mit der Formel 3HgO.CrO₃ gut übereinstimmt. Nach dem letzten Versuche 12 wurde die Mutterlauge abgegossen, der Bodenkörper zwischen Fließpapier abgepresst und im Luftbade bei 50° getrocknet. Eine Analyse dieses Salzes ergab:

$$\begin{aligned} \text{Hg} &= 79.4, \text{ resp. } \text{HgO} = 85.75 \\ \text{CrO}_3 &= 13.95. \end{aligned}$$

In einer zweiten Versuchsreihe wurden von dem oben analysierten Salze 25.00 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle II.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									HgO : CrO ₃	
1	28.3	0.5	18.3	10	↑ 20.86 20.84	0.6985	—	0.0745	3 : 2.49	Phasen in wechsellösl. festem Mengenverhältnis
2	10	2	10	10	21.51 21.50	0.720	—	0.0745	3 : 2.22	
3	10	1	10	10	22.02 22.05	0.737	—	0.0745	3 : 1.95	
4	10	1	10	10	20.85 20.84	0.698	—	0.0745	3 : 1.68	
5	10	3	5	15	21.01 21.03	0.705	—	0.0745	3 : 1.39	
6	10	2	10	15	↓ 21.40 21.38	0.716	0.0149	0.0745	3 : 1.15	
7	10	2	5	20	↑ 17.30 17.28	0.58	0.0102	0.051	3 : 1	Zusammensetzung am Boden ↑ 1 feste Phase konstanter Zusammensetzung
8	10	2	5	25	11.12 11.07	0.371	0.0045	0.0225	3 : 1	
9	5	4	5	25	9.14 9.14	0.306	0.0030	0.015	3 : 1	
10	5	2	5	25	7.59 7.58	0.254	0.0024	0.012	3 : 1	
11	15	2	10	30	4.59 4.57	0.154	0.00072	0.0036	3 : 1	
12	60	3	40	50	1.33 1.30	0.0440	0.0002	0.001	3 : 1	
13	50	3	75	25	0.43 0.43	0.0144	0.0001	0.0005	3 : 1	
14	75	3	70	35	0.14 0.139	0.0047	0.00003	0.00015	3 : 1	
15	70	5	105	0	↓ 0.042 0.0404	0.00137	—	—	3 : 1	
16	110	2	110	0	0.0036 0.0036	0.000121	—	—	3 : 0.9994	2 feste Phasen ↑
17	110	3	—	—	0.0036 —	0.000121	—	—	3 : 0.9988	

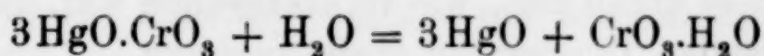
Auch aus diesen Versuche ergibt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers aus Versuch 15, berechnet aus der angewandten und den herausgelösten Quantitäten, zu

$$\begin{aligned}\text{HgO} &= 86.4\% \\ \text{CrO}_3 &= 13.5\%\end{aligned}$$

Eine direkte Analyse des Bodenkörpers nach Beendigung des Versuches 15 ergab die Werte

$$\begin{aligned}\text{Hg} &= 79.3\%, \text{ resp. } \text{HgO} = 85.6\% \\ \text{CrO}_3 &= 13.25\% \quad 13.37\%\end{aligned}$$

Um eine etwas sorgfältigere Untersuchung des Gleichgewichtes:



auszuführen, wurde folgender Versuch gemacht.

Von dem analysierten Salze (s. S. 150) wurden 19.0425 g in eine 100 ccm-Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle III.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									HgO : CrO ₃	
1	110	4	100	10	10.97 11.01	0.37	0.0090	0.045	3 : 1.00	1 feste Phase konstanter Zu- sammensetzung am Boden ↑
2	100	7	100	10	1.026 1.026	0.0342	—	—	3 : 1.00	
3	500	3	450	60	0.0216 0.0208	0.00071	—	—	3 : 1.00	
4	450	3	500	10	↑ 0.0036 0.0040	0.00013	Unbestimmbar wenig		3 : 0.998	2 feste Phasen in wechselndem Mengen- verhältnis am Boden ↑
5	500	5	—	—	0.0045 0.0046	0.00015			3 : 0.962	
6	—	14	50	—	0.0040	0.00013			3 : 0.950	
7	—	14	20	—	0.0035	0.00012			3 : 0.807	
8	—	5	40	—	flüss. Phase konst. 0.0040	0.00013			3 : 0.643	
9	—	3	80	—	↓ 0.0046	0.00015			3 : 0.429	

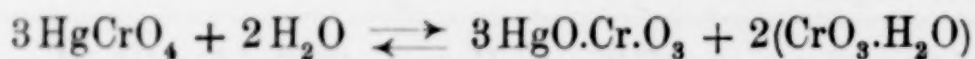
In den Versuchen 6, 7, 8, 9 wurde das Gleichgewicht nicht wie bisher durch Hydrolyse, sondern durch Schütteln von HgO und CrO₃ in den angegebenen Verhältnissen erreicht. Die Zeit, welche bei diesen letzten Versuchen zur Erreichung des Gleichgewichtes notwendig war, ist ungefähr proportional dem Verhältnisse HgO : CrO₃, und zwar deshalb, weil sich eine Schicht basischen Salzes um die

HgO-Körner herumlegt und so die chemische Einwirkung verzögert.

Nach Versuch 3 wurde etwas Bodenkörper herausgenommen und wie oben analysiert.

$$\text{Hg} = 79.25\% \text{ resp. } \text{HgO} = 85.5\%$$

Es wurde nun der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht



untersucht und es ergab sich, wie vorauszusehen war, daß die Hydrolyse mit steigender Temperatur stark zunimmt.

A. bei 25°.

Von dem analysierten Salze wurden 10.6 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle IV.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									HgO : CrO ₃	
1	25	14	5	20	13.50 13.60	0.456	0.0071 0.0071	0.0355	3 : 1.88	2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhält.
2	25	6	5	40	13.58	0.456	0.0068	0.034	3 : 1.26	
3	10	3	2	48	11.84 11.98	0.400	—	—	3 : 1.00	1 feste Phase am Boden.

Der Bodenkörper wurde mit 0.1 n.-CrO₃ Lösung ausgewaschen, abgepresst und an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab folgende Werte:

$$\text{Hg} = 78.75\% \text{ resp. } \text{HgO} = 85.0\%$$

B. bei 15°.

Von dem analysierten Salze wurden 12.4 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten, welche uns eine geringere Hydrolyse als bei 25° anzeigt.

Tabelle V.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									HgO : CrO ₃	
1	50	3	15	35	10.72 10.73	0.359	0.0041?	0.02	3 : 1.52	2 feste Phasen am Boden

Um zu zeigen, daß die Zusammensetzung dieses basischen Salzes von der Temperatur unabhängig ist, wurde folgender Versuch gemacht.

10 g HgCrO_4 wurden mit 50 ccm H_2O sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Der Bodenkörper wurde dann mit kochender 0.1 n. CrO_3 -Lösung ausgewaschen, die stark genug war, um eine Hydrolyse des basischen Salzes zu verhindern, aber nicht stark genug, um Neutralsalz zu bilden.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab: $\text{Hg} = 79.45\%$ resp. $\text{HgO} = 85.8\%$, ein Resultat, welches mit den bei 25° und bei 50° gefundenen Werten genügend übereinstimmt.

Das basische Merkurichromat, dem also die Formel $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$ zukommt, ist ein dunkelrotes Pulver. In folgender Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der Werte, welche uns die Zusammensetzung dieser Verbindung anzeigt.

Tabelle VI.

	Ber. für $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$	Aus Tab. I bei 50°		Aus Tab. II bei 50°		Aus Tab. III bei 50°		Aus Tab. IV bei 25°		Bei 100°
			von ¹ d. Ver- dünnung.		von ¹ d. Ver- dünnung.					
Hg, nach Analyse		79.4		79.3		79.3		78.75		79.45
HgO (ber.)	86.65	85.75	86.3	85.6	86.4	85.5		85.0		85.8
CrO_3 (ber.)	13.37	—	13.7	—	13.5	14.5				14.2
CrO_3 (gef.)		13.95		13.3						

¹ Wie berechnet.

Wenn wir die Resultate in Form von Kurven darstellen, so liefern uns die Tabellen I, II, III, IV, V folgende Figur.

Die vorhergehenden Experimente zeigen, daß nur ein einziges basisches Merkurichromat als chemisches Individuum existiert. Seine Zusammensetzung entspricht ganz gut der theoretischen Formel $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$ und den Analysen, welche seiner Zeit von FREESE ausgeführt worden waren. Es ist vielleicht interessant, darauf hinzuweisen, daß wegen der Hydrolyse das basische Salz eine saure Lösung zum Gleichgewicht erfordert.

Die früher gefundenen basischen Chromate, welche man durch Behandlung von HgCrO_4 oder $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$ mit heißem H_2O oder mit heißer KOH erhalten hat, lassen sich nun an der Hand unserer

Versuche erklären. Die Produkte, welche man nach diesen Verfahren erhält, sind im allgemeinen Gemische zweier einheitlicher Salze, nämlich von HgCrO_4 und $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$ oder von $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$ und HgO .

Der „hydrolytische Dissoziationsdruck“ des CrO_3 aus den Quecksilberchromaten ist ziemlich bedeutend. Vermindern wir also

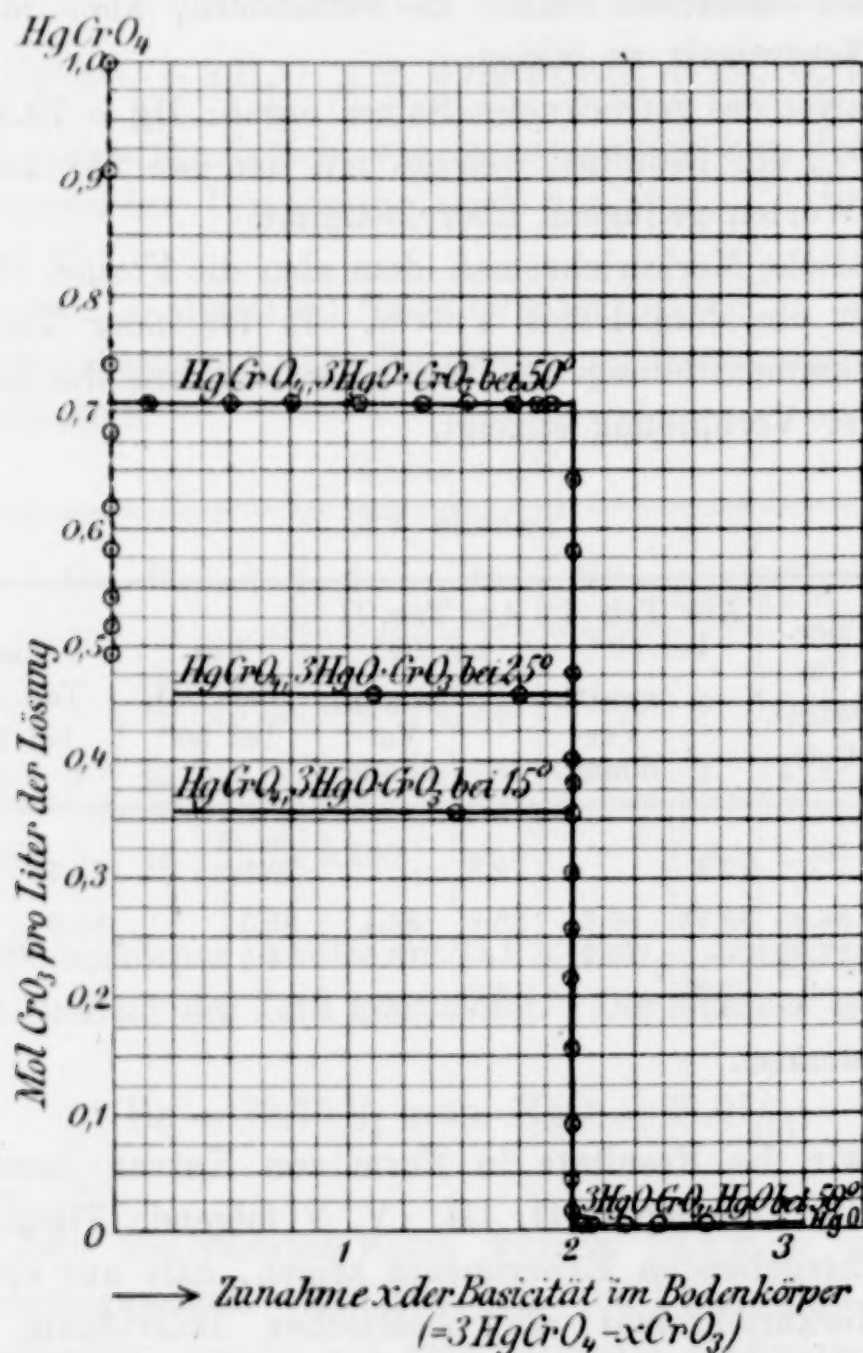


Fig. 1.

denselben in der Lösung durch Zufügen von H_2O oder KOH , so muß etwas CrO_3 abgespalten werden und ein Produkt zurückbleiben, welches ärmer an CrO_3 ist.

Es ist demnach erklärlich, daß die Zusammensetzung des Niederschlages auch von der Dauer des Auswaschens abhängt, und daß die früheren Forscher Resultate erhalten konnten, welche sie

zu Schlüssen auf angebliche Verbindungen verführten. Ferner erklärt es sich, warum fast niemals zwei Produkte von derselben Zusammensetzung erhalten werden konnten.

Auf gleiche Weise lassen sich höchst wahrscheinlich noch eine sehr große Anzahl anderer basischer Salze, welche in der Literatur erwähnt sind, zurückführen auf Gemische einer geringen Anzahl chemischer Individuen.

Bisher wurde keine Rücksicht genommen auf die mögliche Existenz von labilen Zuständen. Es waren jedoch Anzeichen vorhanden, daß das neutrale HgCrO_4 vor dem Abspalten von CrO_3 einen derartigen Zustand annehmen konnte. Eine besondere Untersuchung bestätigte auch diese Annahme.

58.0 g HgCrO_4 , welches, wie wir gesehen hatten, 2.54 % oder 1.474 g CrO_3 Überschufs enthält, wurde in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Dann wurde noch reichlich CrO_3 (3.55 g) hinzugefügt, um den „hydrolytischen Dissoziationsdruck“ des CrO_3 aus dem Neutralsalze zu überschreiten.

Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

(S. Tabelle VII, S. 158.)

Versuche 1—9 werden durch Figur I erläutert, in welcher die Punkte auf der Vertikalachse den Molgehalt der Lösung an CrO_3 darstellen.

Es ist bisher gezeigt worden, daß nur ein einziges basisches Merkurichromat existiert, und aus den Tabellen geht ferner hervor, daß das neutrale Salz im Gleichgewichte mit einer sauren Lösung steht, und man kann daher auch umgekehrt sagen, daß diese Salze zu ihrer Bildung stets saure Lösungen erfordern.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist es interessant, das Verhältnis von Kaliummono- und -dichromat zu diesem basischen Salze zu betrachten.

Läßt man Kaliummonochromat auf HgO einwirken, so tritt keine Reaktion ein. Hingegen bei Einwirkung auf Merkurisalze entsteht ein basisches Produkt. Das ist auch leicht erklärlich. Im letzteren Falle nämlich ist das Quecksilbersalz etwas hydrolysiert und die so entstehende freie Säure macht aus dem Chromat die schwache CrO_3 frei. Sobald nun die CrO_3 -Konzentration so stark wird, daß sie den „hydrolytischen Dissoziationsdruck“ überschreitet, muß sich basisches Quecksilberchromat bilden.

Tabelle VII.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	η	
									HgO : CrO ₃	
1	50	3	5	45	30.00 30.02	1.006	0.0203	0.1	3 : 3	stabil
2	5	1	5	45	27.08 27.04	0.907	0.0185	0.092	3 : 3	
3	10	1	5	50	22.10 22.12	0.740	0.0145	0.072	3 : 3	
4	5	1	5	50	20.46 20.32	0.683	0.0142	0.071	3 : 3	
5	5	2	5	50	18.54 18.42	0.620	0.0132	0.066	3 : 3	labil
6	5	2	5	50	17.40 17.42	0.583	0.0122	0.061	3 : 3	
7	5	1	5	50	16.30 16.28	0.546	0.0111	0.055	3 : 3	
8	5	1	5	50	15.56 15.60	0.522	0.0101	0.050	3 : 3	
9	5	1	5	50	14.94 14.88	0.499	0.0098	0.049	3 : 3	1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden ↑ ↓
10	16	3	6	60	21.84 21.92	0.733	0.0130	0.065	3 : 2.52	
11	0	2	10	50	21.30 21.24	0.713	0.0142	0.071	3 : 2.46	
12	25	2	5	70	21.14 21.18	0.708	—	—	3 : 2.06	

Kaliumbichromat andererseits verwandelt sowohl HgO als auch dessen lösliche Salze in basisches Chromat. So resultiert z. B. aus $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ein Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$\begin{aligned}\text{Hg} &= 79.2\% \text{ resp. HgO } 85.4 \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 &= 7.62\% \text{ resp. CrO}_3 \text{ 14.65.}\end{aligned}$$

Es ist also zweifellos, daß hier das basische Salz $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$ vorliegt.

Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß bei Anwendung von Monochromat, die nach der Tabelle erforderliche Gleichgewichtskonzentration des CrO_3 nicht erreicht wird, welche das Auftreten des basischen Salzes bedingt, während beim Bichromat dieser Wert 0.000134 überschritten wird. Jedoch ist er nicht so groß, um das Auftreten des neutralen Salzes zu veranlassen, d. h. < 0.7 n.

b) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Das KAHLBAUMSche Präparat, welches ich Anfangs brauchen wollte, erwies sich als ein Gemisch von neutralem und basischem Merkurinitrat.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:		Ber. für $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:
Hg	71.8	71.6	61.8 %
NO_3	24.94	25.08	
H_2O	0.75 (als Diff.).		

Diese Analyse entspricht einem Gemische mit ungefähr:

60.0 %	$3 \text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$
34.0 %	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
6.0 %	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Das reine $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wurde folgendermaßen dargestellt.

Eine kleine Menge 50 % iger HNO_3 wurde mit KAHLBAUMSchen „Merkurinitrat“ gesättigt und bei 18° unter vermindertem Druck eingeeengt. Es hatten sich lange, durchscheinende Kristalle gebildet, welche aus der Mutterlauge möglichst vollständig herausgenommen und zwischen Fließpapier abgepresst wurden. Die Kristalle werden an der Luft rasch feucht. Wenn sie zum Teil so in Lösung gegangen waren, wurden sie nochmals abgetrocknet und analysiert.

	Gefunden:	Ber. für $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
Hg	58.3	58.5
NO_3	36.54	36.25
H_2O	5.16 (als Diff.)	5.27
	100.00	100.00

Dieses Salz stimmt in seinen Eigenschaften mit dem im DAMMER¹ beschriebenen Quecksilbernitrat überein, dem er jedoch die Formel $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ gibt.

Dieses Salz ist außerordentlich löslich in H_2O und seine gesättigte Lösung ist ein dicker Sirup.

¹ DAMMER l. c., II. 2, S. 912.

Tabelle VIII.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									HgO : N ₂ O ₅	
1	0.7	4		10	18.77 18.66	18.71	1.7198 1.7132	8.585	3 : <3,>1	2 feste Phasen am Boden
2	1.0	2	4	7	16.54 16.50	16.52	1.6471	8.235	3 : 1.00	↑ 1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden ↓
3	5.0	5	3	9	9.70 9.60	9.65	0.9031	4.515	3 : 1.00	
Von KAHLBAUMS „Mercurinitrat“ wurden 117.3 g in eine 250 ccm Flasche hineingewogen										
4	200	2	80	120	1.348 1.351	1.35	0.12365	0.6182	3 : 1.00	
5	130	2	140	110	0.648 0.644	0.646	0.05916 0.05915	0.2958	3 : 1.00	
6	152	3	150	112	0.283 0.283	0.283	0.02506 0.02503	0.1252	3 : 1.00	↓
7	150	8	150	112	0.122 0.123	0.122 (labile)	0.01097 0.01083	0.0545	3 : 1.00	
8	150	3	50	212	0.154 0.154	0.154	0.01351 0.01313	0.0675	3 : 0.908	↑ 2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhältnis ↓
9	0	30			0.159 0.160	0.159	0.01401	0.0700	3 : 0.900	
10		30			0.156 0.156	0.156	0.01382	0.0691	3 : 0.530	
11		30			1.159 0.1584	0.158	0.01406	0.0703	3 : 0.325	
12		3			0.1158 0.1153	0.116	0.00989	0.0494	3 : 0.000	↑ 1 feste Phase am Boden
13		3			0.0723 0.0722	0.072	0.00613	0.0306	3 : 0.000	

Von dem analysierten Salze (Hg(NO₃)₂·H₂O) wurden 47 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in obiger Tabelle enthalten.

Bei Versuch 10 und 11 wurden bestimmte Mengen HgO und HNO₃ zusammengeschüttelt, um das Gleichgewicht auch von der anderen Seite her zu erreichen. Wenn dieses eingetreten war, wurde die Zusammensetzung des Bodenkörpers aus der Menge HNO₃ berechnet, welche aus der Lösung verschwunden war.

Versuch 12 und 13 zeigen uns, daß unterhalb einer gewissen HNO₃-Konzentration kein basisches Salz gebildet wird, sondern HgO am Boden bleibt und nur etwas HgO in Lösung geht.

In Versuch 12 zeigte die Lösung bei ihrer Titration gegen KOH den Titer 0.1158 n. Es wurden darauf 2.75 g HgO hinzugefügt und noch drei Tage lang geschüttelt. Diese Lösung zeigte jetzt den Titer 0.1153 n. Diese minimale Differenz ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das hinzugefügte HgO eine Spur KOH absorbiert enthielt, wodurch etwas HNO_3 neutralisiert wurde. Auf gleiche Weise erklären sich die beiden Werte in Versuch 13, in welchem der Titer der Lösung von 0.0723 n. nach dreitägigem Schütteln mit 2.1 g HgO nur auf 0.0722 n., also um 0.0001 n. zurückgegangen war.

Aus den Daten der Tabelle VIII. läßt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers nach dem Verschwinden des neutralen Salzes und vor dem Auftreten des Quecksilberoxyds nach Versuch 7 berechnen.

$$\begin{aligned}\text{Hg} &= 79.4\% \\ \text{NO}_3 &= 16.35\%.\end{aligned}$$

Nach Versuch 3 wurde der Bodenkörper mit verdünnter HNO_3 ausgewaschen. Diese HNO_3 war vorher mit HgO gesättigt, so daß sie auch mit dem basischen Salze im Gleichgewicht stand. Ihr Titer war 1 ccm = 0.159 n. KOH. Darauf wurde der Bodenkörper zwischen Fliesspapier abgepresst und dann eine zeitlang an der Luft und schließlich im Luftbade bei 95° getrocknet. Bei dieser Temperatur tritt kein merklicher Verlust ein. Die Analyse ergab:

$$\begin{aligned}\text{Hg} &= 78.75 \quad 78.75 \quad 78.7\% \\ \text{NO}_3 &= 16.25\%.\end{aligned}$$

Für das Salz $3\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ ergibt sich:

Theoretisch:	Aus Tabelle VIII:	Direkt Gef.:
Hg 79.4	79.4	78.75 %
NO ₃ 16.4	16.35	16.25 %.

Dieses basische Salz ist ein schweres, weißes Pulver.

Versuch 7 entspricht einem labilen Zustande der Lösung.

Bei HgCrO_4 haben wir diesen Zustand für die Lösungen des neutralen Salzes kennen gelernt. Wie wir hier sehen, kann diese Erscheinung auch bei basischen Salzen eintreten.

Es sollte nun untersucht werden, wie weit die Lösung verdünnt werden kann, ohne daß HgO im Bodenkörper auftritt. Zu

diesem Zwecke wurde nach Versuch 9, Tabelle VIII, das Volumen durch Hinzufügen von HNO_3 auf 225 ccm aufgefüllt. Bei weiterer Verdünnung ergab sich:

Tabelle IX.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									HgO : N_2O_5	
1	225	3	60	165	0.261	0.261			3 : 1.0	1 feste Phase konstanter Zu- sammensetzung am Boden ↑
2	100	1	65	200	0.1623 0.1627	0.1625			3 : 1.0	
3	65	2	85	180	0.123 0.123	0.123			3 : 1.0	
4	50	1	50	180	0.0963 0.0965	0.0964			3 : 1.0	
5	50	1			0.156	0.156			3 : 0.96	2 feste Phas. am Boden

In Versuch 5 wurde, als H_2O von 15° hinzugefügt war, anfangs keine Hydrolyse bemerkt. Als jedoch bei 25° geschüttelt wurde, erschien HgO als neue Phase. Aus diesem Versuche kann man wohl den Schluss ziehen, daß, wenn eine metastabile Grenze¹ existiert, sie dicht bei diesem Werte liegen muß, und zwar ergibt er sich aus der Verdünnung des Versuches 4 zu 1 ccm = 0.0754 n. KOH.

Die Gleichgewichte:



Verschieben sich natürlich mit der Temperatur und die Größe und Richtung dieser Änderung kann man aus folgenden Tabellen ansehen:

1. Für 15° .

Tabelle X.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									HgO : N_2O_5	
1		3			17.93 17.93	17.93	1.6342 1.6348	8.172	3 : $\langle 3, \rangle 1$	2 feste Phas. am Boden
		—			—	—	—	—	3 : 1	1 feste Phase am Boden
2		8			0.136 0.135	0.13	0.01162 0.01159	0.058	3 : 0.97	2 feste Phas. am Boden

¹ MORSE und PIERCE, *Zeitschr. phys. Chem.* **45**, 589. — G. JAFFE, *Zeitschr. phys. Chem.* **43**, 565.

Tabelle X (Fortsetzung).

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	$\frac{q}{\text{HgO} : \text{N}_2\text{O}_5}$
3		3			0.1158 0.1153	0.1155	0.00998	0.0499	3 : 0.0
4		3			0.0723 0.0723	0.0723	0.00604 0.00610	0.0303	3 : 0.0

← 1 feste Phase am Boden →

2. Für 50°.

Tabelle XI.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	$\frac{q}{\text{HgO} : \text{N}_2\text{O}_5}$
1		4			0.2845 0.283	0.284	0.02457 0.02446	0.1226	3 : 3
2		2			0.231 0.230	0.231	—	—	3 : 0.0
3		3			0.1158 0.1154	0.1156	0.00989	0.0494	3 : 0.0
4		3			0.0723 0.0723	0.0723	—	—	3 : 0.0

2 feste Phasen am Boden

1 feste Phase am Boden

Die Resultate aus den Tabellen VIII, IX, X und XI werden in folgender Kurventafel noch einmal anschaulich zusammengestellt.

Aus der Kurve ersieht man, daß bei 25° neutrales und basisches Quecksilberniträt im Gleichgewichte stehen mit einer Lösung, welche 18.715 n. ist in Bezug auf NO_3 , welche sowohl aus HNO_3 , wie auch aus Merkurinitrat stammt.

Wieviel davon freie HNO_3 ist, läßt sich nicht ohne weiteres feststellen, da viel NO_3 in Gestalt von teils neutralem, teils basischem Hg-Salz vorhanden ist, deren Konzentrationsverhältnis unbekannt ist. Es ist aber ein Säureüberschuß vorhanden, selbst wenn alles Salz als das nitratreichste angenommen wird.

Bei 15° entspricht diesem Gleichgewichte eine Totalkonzentration der $(\text{H}, \text{Hg}^{1/2})\text{NO}_3$ von 17.93 n.

Dem Gleichgewichte zwischen HgO und dem basischen Salze entspricht:

bei 50° eine Konzentration des $(H, Hg^{1/2})NO_3$ 0.284 n.
 „ 25° „ „ „ $(H, Hg^{1/2})NO_3$ 0.159 n.
 „ 15° „ „ „ $(H, Hg^{1/2})NO_3$ 0.136 n.

Mit anderen Worten, die Existenz von HgO allein als Bodenkörper bei den angegebenen Temperaturen ist nach oben begrenzt durch die angeführten NO_3 -Konzentrationen der Lösung. In verdünnteren HNO_3 -Lösungen wird HgO gelöst, ohne daß sich ein festes Salz abscheidet.

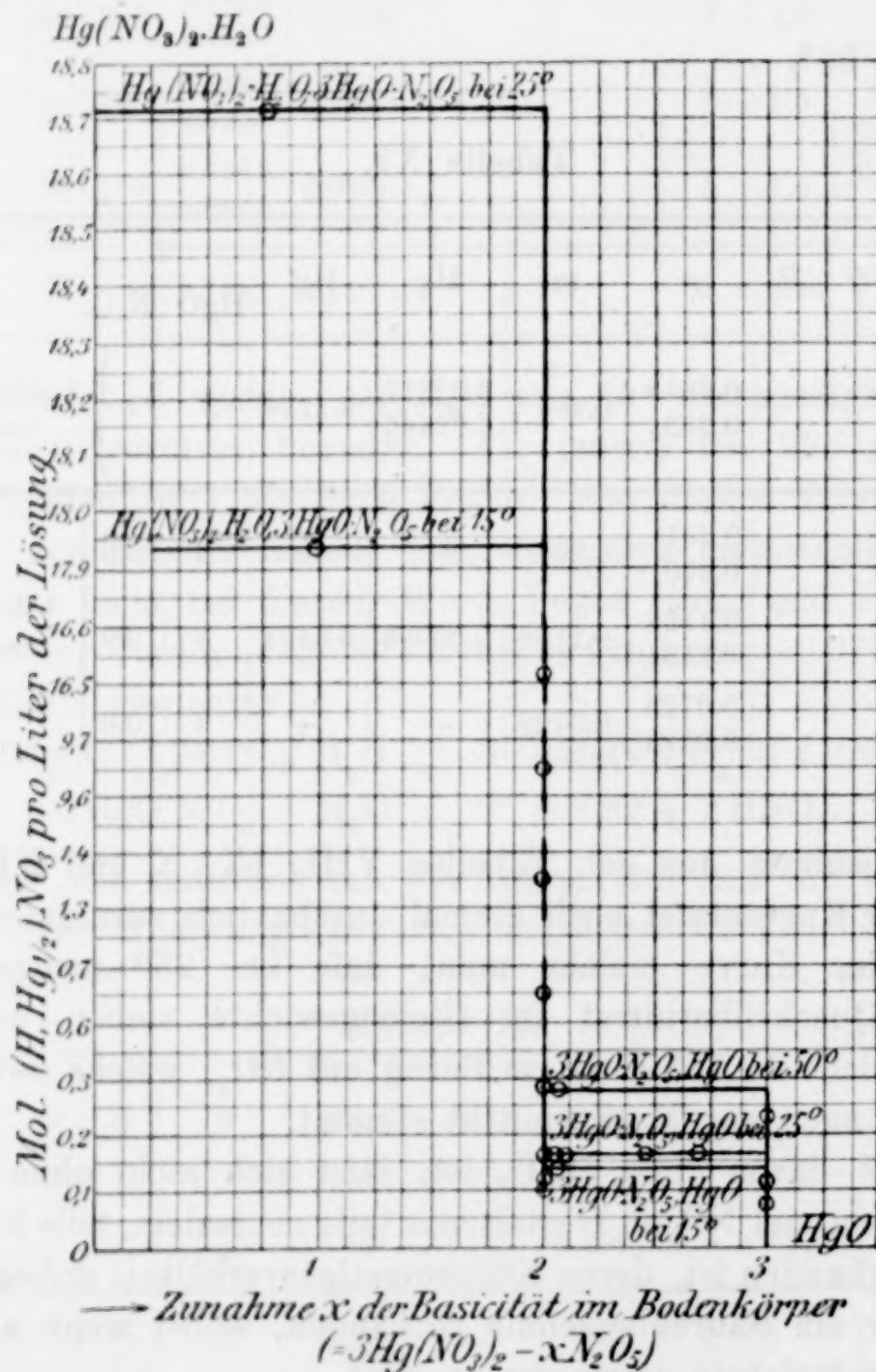


Fig. 2.

Die Grenzen des basischen Salzes $3HgO \cdot N_2O_5$ sind gegeben:

bei 25° durch 18.715 n. und 0.159 n.
 „ 15° „ 17.930 n. „ 0.136 n.

c) HgSO_4 .

Reines neutrales HgSO_4 wurde hergestellt, indem metallisches Quecksilber wiederholt mit konzentrierter H_2SO_4 so lange eingedampft wurde, bis alles in Merkurisulfat verwandelt war. Das Produkt wurde dann durch 7n. H_2SO_4 auf dem Goochtiiegel rasch ausgewaschen und so lange abgesogen, bis es vollständig trocken war.

89.2 g dieses Salzes wurden in eine 100 ccm Flasche hineingewogen und wie in den anderen Fällen geschüttelt und zwar bei 25° . Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle XII.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									HgO : SO_3	
1	50	30	25	25	6.88 6.87	3.435	0.2201 0.2208	1.102	3 : 1.48	2 feste Phasen am Boden
2	35	3	40	20	4.65 4.66	2.327	0.2121 0.2120	0.060	3 : 1.00	1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden \uparrow
3	45	2	4	61	1.434	0.717	0.03952	0.1976	3 : 1.00	
4	50	2	108	3	0.792 0.784	0.398	0.01958	0.0979	3 : 1.00	
5	100	8	100	3	0.0257 0.0259	0.0129	0.00016 0.00011	0.0007	3 : 1.00	
6	100	2	100	3	0.00648 0.00648	0.00324	—	—	3 : 1.00	
7	100	4	103	0	0.00594 0.00604	—	—	—	3 : 1.00	\downarrow
8	100	4	75	25	0.0013	0.00065	—	—	3 : 0.999	2 feste Phasen am Boden in wechselnd. Mengenverh.
9		3			0.0012	0.0006	0.00003	0.00015	3 : 0.993	
10		3			0.0013	0.00065	—	—	3 : 0.883	

Die Versuche 9 und 10 wurden angestellt, indem HgO und H_2SO_4 in dem angegebenen Verhältnisse zusammen geschüttelt wurden, um das Gleichgewicht auch von der anderen Seite her zu erreichen.

Die Zusammensetzung des basischen Salzes, welches ein sehr schweres lebhaft zitronengelbes Pulver ist, wurde durch Analyse und Berechnung, wie folgt, gefunden.

	Berechnet für $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3^*$	Berechnet aus Tabelle XII	Direkt Gefunden	
			I	II
Hg	82.4	81.85	81.53	81.85
HgO	89.0	88.5	88.5	
SO_3	11.0	11.65	11.24	

* Dieses Salz ist unter den Namen Turbith oder Turpethum minerale bekannt.

Wenn wir die Resultate in Form einer Kurve darstellen, so liefert uns die Tabelle XII eine Kurve von folgender Gestalt.

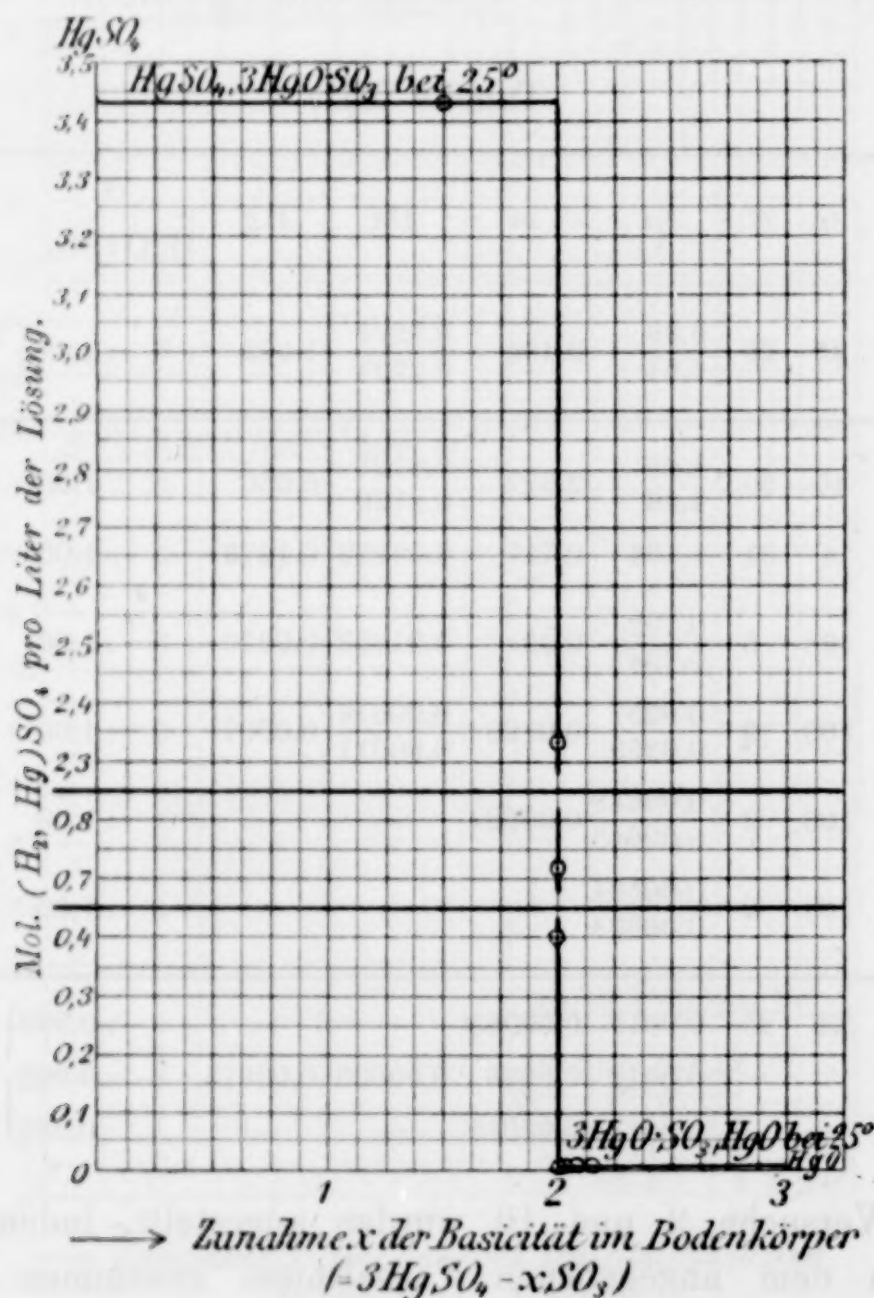


Fig. 3.

MAILHE¹ hat beobachtet, daß dieses basische Salz $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ sich auch aus HgO und einer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung bildet. Diese Tat-

¹ Compt. rend. 132, 1560.

sache zeigt uns, daß die Konzentration der freien, aus $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durch Hydrolyse entstandenen H_2SO_4 mindestens ebenso stark ist, als diejenige, mit welcher der Turbith im Gleichgewichte steht, nämlich 0.00065¹.

Dieses Salz kann ebenso leicht aus HgO und H_2SO_4 , wie auch durch Hydrolyse des Neutralsalzes dargestellt werden. Es ist nur erforderlich, HgO einige Tage lang mit einem Überschuß von H_2SO_4 zu schütteln, deren Konzentration so groß ist, daß das HgO vollständig in das basische Salz umgewandelt wird und die Konzentration der zurückbleibenden Mutterlauge zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen des neutralen (6.87 n.) und des basischen Salzes (0.00065) liegt.

Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt und zwar bei 25°.

Tabelle XIII.

Versuch	Gewicht des angewandten gelben HgO	cem der hinzugef. 6.20 n. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	Schüttelzeit in Tagen	Analyse der Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes	
				Titer v. 1 cem-Lsg. gegen $\frac{1}{10}$ n. KOH	g Hg in 1 cem Lsg.
1	16.760 g	10.0	8	0.908	0.0175
2	10.050 g	10.0	8	3.50	0.1256
				3.54	

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers folgendermaßen:

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 1.} & \text{Hg} = 82.2\% & \text{resp. HgO} = 88.7\% \\ & \text{SO}_3 & = 11.3\% \\ & & \hline & & 100.0\% \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 2.} & \text{Hg} = 82.4\% & \text{resp. HgO} = 89.0\% \\ & \text{SO}_3 & = 11.0\% \\ & & \hline & & 100.0\% \end{array}$$

Dieser letzte Wert stimmt genau überein mit dem Werte der theoretischen Formel $3\text{HgO}.\text{SO}_3$.

Die vollständige Umsetzung zwischen zwei festen Phasen bei Gegenwart einer flüssigen geht häufig außerordentlich langsam

¹ Man könnte eventuell auf diese Art die Hydrolyse von Sulfaten bestimmen.

vor sich. Man sollte daher erwarten, daß das basische Salz, welches durch Hydrolyse des Neutralsalzes hergestellt wurde, bei der Analyse etwas zu viel Säure, das aus HgO und Säure hergestellte Präparat jedoch etwas zu viel Hg zeigen sollte. Denn im ersten Falle werden unveränderte Neutralsalzteilchen durch einschließendes basisches Salz vor der Einwirkung des hydrolysierenden Wassers geschützt und im letzten Falle lagert sich das basische

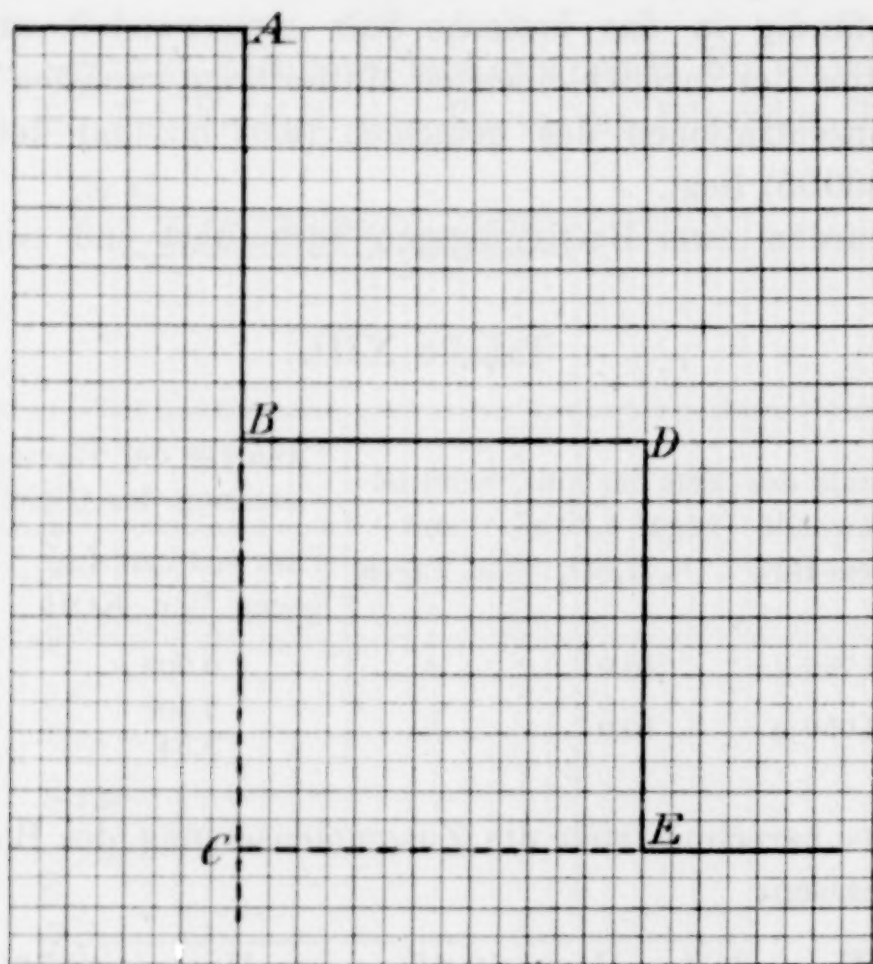


Fig. 4.

Salz als Schutzhülle um unveränderte HgO-Partikel. Unsere Resultate zeigen aber, daß die angewendeten Methoden Produkte liefern, deren Analysen zwar nicht absolut übereinstimmen, welche aber praktisch als identisch zu betrachten sind.

Eine sehr interessante Tatsache, welche sich aus sämtlichen vorhergehenden Tabellen und Kurven ergibt, ist die außerordentlich geringe Löslichkeit der basischen Salze im Vergleich zu den neutralen.

Im Vorhergehenden wurden für die isolierten basischen Salze Formeln aufgestellt. Ferner ergab sich, daß die Hydrolyse sämtlicher bisher behandelter Neutralsalze in zwei wohldefinierten Stufen

vor sich geht und daß ferner basische Salze von allen möglichen Zusammensetzungen nicht existieren.

Weiter wurde gezeigt, daß ein Salz in einem labilen Zustande sich befinden kann mit einer Säure, deren Konzentration geringer ist als die Gleichgewichtskonzentration. So ist es nicht ausgeschlossen, daß wir gewisse Stufen der Kurve überschreiten können und uns auf dem labilen Teile bewegen. Wir können eventuell so weit kommen, daß an Stelle der zu erwartenden Phase eine neue auftritt.

Diese Möglichkeit wird durch Figur 4 erläutert. Beim Auftreten von labilen Zuständen bewegen wir uns nicht mehr auf der Kurve der stabilen Zustände $A B D E$ sondern von B an über C nach E , wo in C die neue Phase auftritt.

Die bisher gegebenen Daten entsprechen nur neutralen und basischen Salzen. Die Möglichkeit der Bildung saurer Salze ist jedoch nicht ausgeschlossen. Wenn man das Quecksilber, welches in der Lösung vorhanden ist, auf die Formel des säurereichsten am Boden liegenden Salzes zurückführt, so bleibt der Quecksilbergehalt in allen Fällen unter der Äquivalenz mit der Säure. Es ist also stets freie Säure vorhanden, und je konzentrierter die anwesende freie Säure ist, desto saurer ist auch das Salz, welches sich als Bodenkörper mit der Lösung im Gleichgewicht befindet. Man erkennt also hieraus die Richtung, in welcher die Existenzbedingungen saurer Salze zu suchen sind.

d) HgF_2 .

Quecksilberfluorid bildet kein basisches Salz.

Die Versuche, welche mit H_2F_2 ausgeführt wurden, waren etwas mit Schwierigkeiten verknüpft, da Glasgefäße nicht anwendbar sind. Für Versuche mit verdünnter H_2F_2 genügten Guttaperchaflaschen, während bei starker Säure eine 100 ccm Platinflasche benutzt wurde. Die verwendeten Pipetten waren mit Bienenwachs überzogen und dann kalibriert. Alle Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

JAEGER¹ hat im hiesigen Laboratorium gefunden, daß die Löslichkeit des HgO in verdünnter H_2F_2 proportional der Säurekonzentration ist.

Er gibt folgende Tabelle:

¹ Z. anorg. Chem. 27, 25.

Titer HF	enthielten in 9.6 ccm gelöst Hg in g	Auf 1000 ccm Lösungsflüssig- keit g-Atome Hg		berechnet ¹ gefunden
		gefunden	berechnet ¹	
0.12	0.0242	0.01258	0.06	4.8
0.24	0.0475	0.0247	0.12	4.9
0.54	0.1210	0.0629	0.285	4.5
1.11	0.2247	0.1168	0.555	4.8
2.17	0.4976	0.2586	1.085	4.2

Zur Feststellung der Hydrolyse wurden 18.7 g HgF_2 acht Tage lang mit 80 ccm Wasser geschüttelt.

Tabelle XIV.

Titer H_2F_2	enthielten in 9.6 ccm gelöst Hg in g	g-Atome Hg pro Liter		berechnet ¹ gefunden
		gefunden	berechnet ¹	
1.137 (ber.)	0.2297	0.1197	0.5685	4.7

¹ Unter der Annahme, daß HgO äquivalent H_2F_2 sein sollte.

Der letzte Wert, welchen JAEGER in seiner Tabelle gibt, entspricht nur scheinbar einem Gleichgewicht. Ich habe bei meinen Versuchen gefunden, daß dieses bei verdünnter H_2F_2 sehr leicht vorkommt.

Die HgO -Körner bedecken sich mit einer HgF_2 -Schicht, welche die fernere Einwirkung der Säure verhindert. Eine verdünnte H_2F_2 z. B., welche drei Tage lang mit einem Überschuß von HgO geschüttelt worden war, zeigte den Titer 1.283 n. gegen KOH . Nach längerem mehrtägigem Schütteln war er nur bis auf 1.257 n. herabgegangen. Es war immer noch im Verhältnis zu dem vorhandenen HgO zuviel Säure in der Lösung.

Die Langsamkeit dieser Reaktion:



aber wurde umgangen, indem von Zeit zu Zeit etwas frisches HgO hinzugegeben wurde. Eine sehr hoch konzentrierte H_2F_2 wurde untersucht, weil nach Analogie mit den anderen Salzen ein basisches Salz erwartet wurde. Nach jedem Zusatz von HgO wurde die Lösung analysiert, so daß man gleichzeitig die Löslichkeit von HgF_2 in H_2F_2 erhält.

Tabelle XV.

Nummer	cem konz. H_2F_2	cem H_2O	g gelbes HgO	Schüttelzeit in Tagen	cem z Ana- lyse heraus- genommen	Rest in cem	n	Hg	g-Atome Hg pro Liter		ber. ¹ gef.
									gef.	ber. ¹	
1	20	20	0	—	3.48	36.52	11.82 11.72	0.0000	0	0	—
2	0	0	19.37	3	5.22	31.30	9.60 9.59	0.1472	0.736	4.80	6.5
3	0	0	5.60	1	3.48	27.82	8.60 8.60	0.1365	0.6825	4.30	6.3
4	0	0	5.60	3	3.48	24.34	7.63 7.64	0.1252	0.6265	3.82	6.1
5	0	0	11.20	2	3.48	20.86	5.02 4.97	0.0885 0.0875	0.440	2.50	5.7

Nachdem die Flasche von neuem gereinigt und getrocknet war,
wurde sie beschickt mit

6	13.6	46.0	0	—	3.48	56.12	5.39	—			
7	0	0	11.3	1	1.74	54.38	4.44	—			
8	0	0	11.3	1	1.74	52.64	3.24	—			
9	0	0	11.5	1	3.48	49.16	2.048	0.04045	0.2022	1.02	5.0
10	0	0	7.8	2	3.48	45.68	1.309	0.02770	0.1385	0.65	4.7
11	0	0	5.1	1	5.22	40.46	1.148	0.02456	0.1227	0.57	4.7

¹ Unter der Annahme, daß HgO äquivalent H_2F_2 sein sollte.

Aus Nr. 11 ersehen wir, daß, obwohl eine große Menge HgO zugesetzt worden war, die H_2F_2 -Konzentration nur sehr wenig abgenommen hat, und daß der Wert sehr nahe bei demjenigen liegt, welcher durch Hydrolyse von HgF_2 resultiert.

Es ist augenscheinlich, daß in diesem Punkte HgO und HgF_2 nebeneinander als Bodenkörper im Gleichgewichte sind. Jede Verdünnung der Lösung bewirkt eine Zunahme der HgO -Menge, während durch Zusatz von H_2F_2 die HgF_2 -Menge anwächst.

Es ist vorher gezeigt worden, daß bei der Hydrolyse der Neutralsalze $HgCrO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $HgSO_4$ die Lösung solange eine konstante Zusammensetzung hat, als zwei feste Phasen am Boden liegen. Verschwindet eine feste Phase, z. B. wenn das Neutralsalz völlig hydrolysiert ist, so nimmt der Gehalt an Hg und Säure proportional der Verdünnung ab, bis eine neue Phase erscheint. Von diesem Punkte an bleibt der Gleichgewichtswert der Lösungskonzentration während der Verdünnung wieder so lange konstant, bis

eine dieser festen Phasen aufgezehrt ist, von wo an wiederum das Hg, ebenso wie die Säure proportional der Verdünnung bis zur Konzentration 0, resp. der Löslichkeit des HgO, abnimmt.

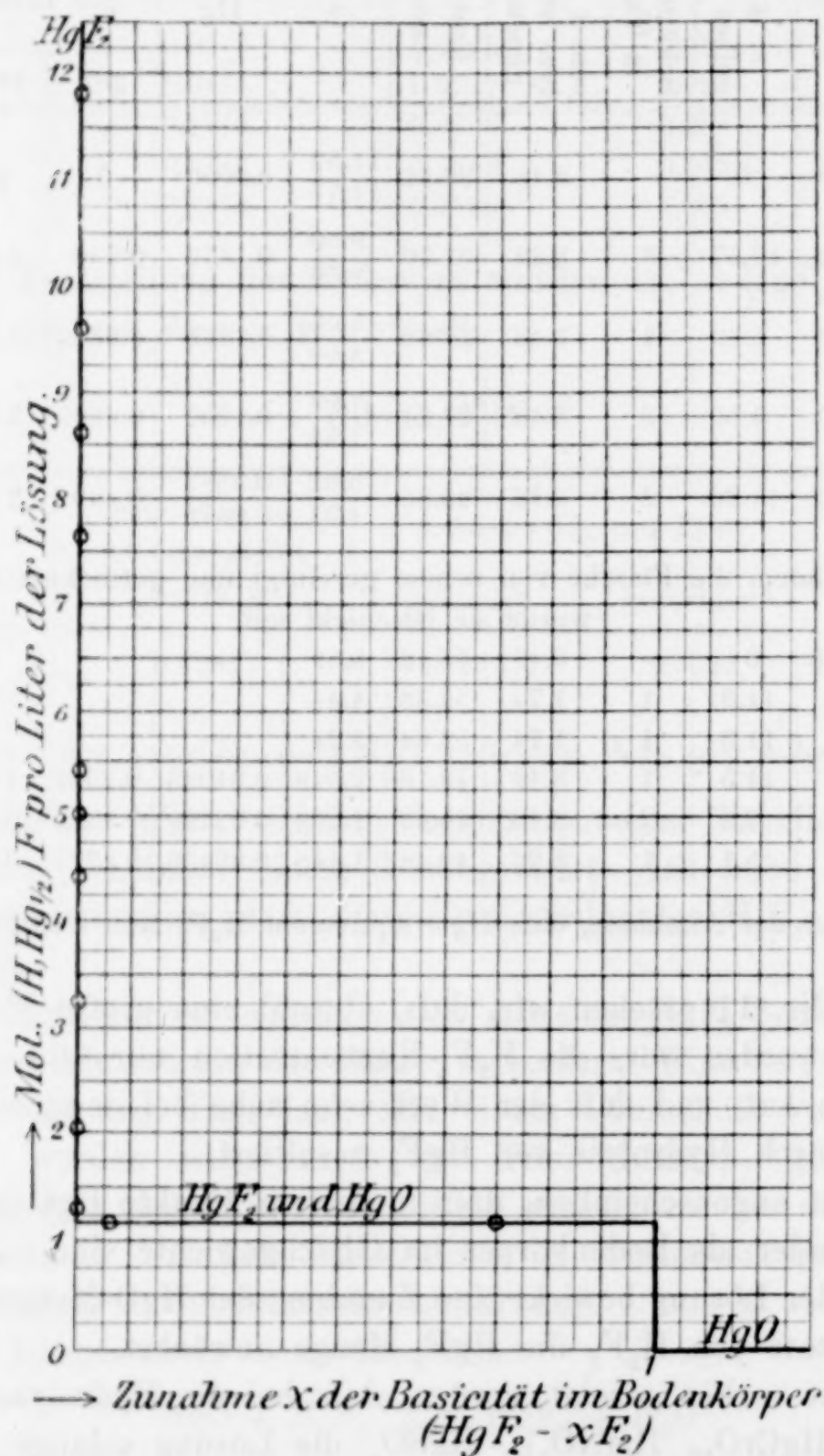


Fig. 5.

Dieselben Erscheinungen sehen wir auch bei HgF₂, nur daß die mittlere Stufe ausfällt, weil — wenigstens bei 25° — kein basisches Salz existiert, wie uns auch Figur 5 zeigt.

Man sieht, daß bei verdünnten H₂F₂-Lösungen das Verhältnis

berechnet
gefunden der Löslichkeiten von HgO und HgF_2 gleich ist. Bei starken Säurelösungen hingegen ist die Abweichung von der Konstanten ziemlich groß, weil hier wie bei starken Elektrolyten im allgemeinen das Massenwirkungsgesetz nicht streng gilt. Denn das relative Lösungsvermögen der Säure nimmt mit steigender Konzentration ab. Diese Tatsachen werden durch folgende Figur übersichtlich dargestellt.

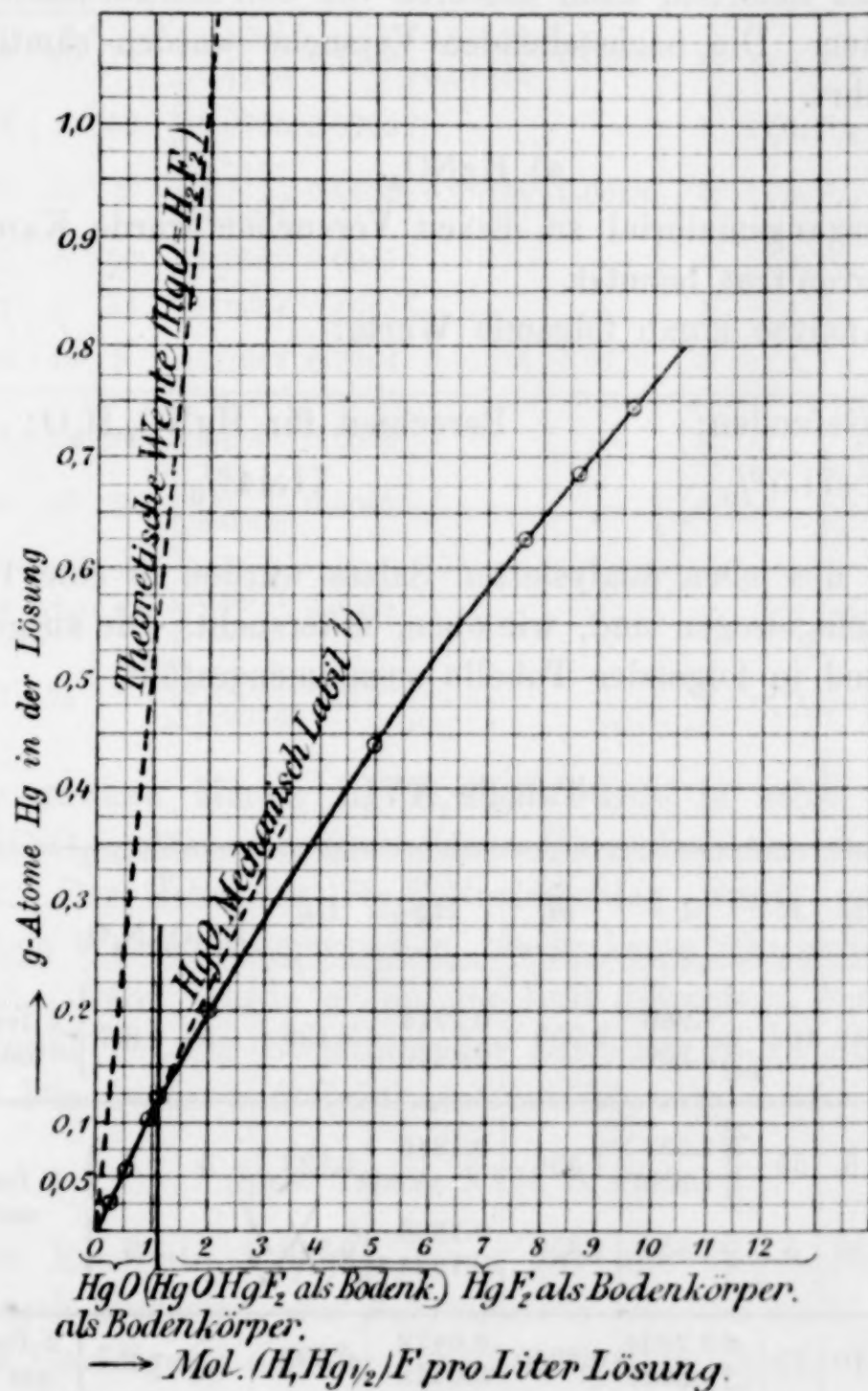


Fig. 6.

HgF_2 kann links von der im Punkte A errichteten Vertikalen nur in labiler Form existieren, z. B. bei plötzlicher sehr starker

Verdünnung der Lösung. HgO kann rechts von dieser Linie nur in mechanisch labilem¹ Zustande vorkommen.

II. Merkuro-Salze.

Zwischen den Fähigkeiten der Merkuro- und der Merkurisalze, basische Salze zu bilden, scheint keine Beziehung zu existieren. Während die von mir untersuchten Merkurisalze höchstens ein basisches Salz lieferten, kann dasselbe von den Merkurosätzen nicht gesagt werden. Die nachstehenden Versuche wurden sämtlich bei 25° ausgeführt.

a) HgNO_3 .

Als Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen wurde KAHLBAUM-sches Merkurinitrat benutzt.

Eine Analyse ergab folgende Werte:

Gefunden:	Berechnet für $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
Hg 71.5%	71.44%

81.1 g des eben analysierten Salzes wurden in eine 100 ccm Flasche hineingewogen und, wie oben, untersucht. Die ausgeführten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XVI.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	$\frac{q}{\text{Hg}_2\text{O} : \text{N}_2\text{O}_5}$
1	50	30	45	10 ¹	Lsg. k. 2.960 2.950	2.955	0.4314 0.4286	2.150	5 : 3.7 } 2 feste Phas. am Boden
2	50	2	5	55	Lsg. variab. 1.357 1.355	1.356	0.1846 —	0.923	5 : 3 } 1 feste Phase am Boden
3	0	10	50	5	Lsg. 1.350	1.350	0.1888 0.1884	0.943	5 : 3 }
4	80	3	70	15	L. k. 0.2934 L. 0.2926	0.2930	0.0479 0.0478	0.239	5 : 2.7 } 2 feste Phas. am Boden(?)

¹ Unter „Mechanisch labil“ verstehe ich den labilen Zustand, dessen Umwandlung in den stabilen durch mechanische Hindernisse verzögert wird. Vergl. hierzu die Einwirkung von H_2F_2 auf HgO S. 168.

² Hier ist das Kristallwasser des Salzes (5 ccm) miteingerechnet.

Tabelle XVI (Fortsetzung).

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q	
									Hg ₂ O : N ₂ O ₅	
					Lösg. variab.				2 : 1	1 feste Phase am Boden
5	100	2	110	5	0.1574 0.1584	0.1579	0.02641 0.02645	0.1321	5 : 2.5	
6	100	3	90	15	↑ 0.1081 0.1120	0.1100	0.01595 0.01585	0.0795	5 : <3,> ^{5/3}	2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhältnis ↑
7	50	2	5	60	Lösung konstant 0.0765	0.0765	—	—	5 : <3,> ^{5/3}	
8	0	6	55	5	0.1101 0.1107	0.1102	0.01696	0.0848	5 : <3,> ^{5/3}	
9	50	2	5	50	0.0945	0.0945	—	—	5 : <3,> ^{5/3}	
10	0	7	5	45	0.1054	0.1054	—	—	5 : <3,> ^{5/3}	
11	0	12	40	5	↓ 0.1064	0.1064	0.01559	0.0779	5 : <3,> ^{5/3}	
12	100	4	25	80	L. variabel 0.0068	0.0068	—	—	5 : ^{5/3}	1 feste Phase am Boden
13	0	6	80	0	0.0070 0.0068	0.0069	—	—	5 : ^{5/3}	
14	100	7	100	0	Lsg. konst. 0.0017 0.0017	0.0017	—	—	5 : < ^{5/3} ,>0	2 feste Phas. am Boden i. wechs. Men- genverh.
15	100	7	75		0.0015 0.0016	0.0016	—	—	5 : < ^{5/3} ,>0	

Eine gewisse Menge HgNO₃.H₂O wurde in sehr wenig verdünnter HNO₃ gelöst und durch einen Überschufs von starker KOH ausgefällt. Der schwarze Hg₂O-Niederschlag wurde solange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis er keine alkalische Reaktion mehr gab. Dann wurde er an der Luft getrocknet und als Ausgangsmaterial bei der Bereitung der basischen Salze durch HNO₃ benützt. Die Daten und Resultate sind folgende.

(Siehe Tabelle XVII, S. 176.)

Diese Resultate stimmen ganz gut mit denjenigen überein, welche durch Hydrolyse des Neutralsalzes erhalten sind.

Nach Beendigung der Versuche 3 und 13 in Tabelle XVI wurde vom Bodenkörper eine gewisse Menge A, resp. B herausgenommen, zwischen Fließpapier abgepresst und dann mehrere Tage lang in einem warmen Zimmer getrocknet. A ist ein weißes Salz, während B eine gelblich-grüne Farbe besitzt.

Tabelle XVII.

Versuch	Gewicht des angew. Hg ₂ O in g	ccm der hinzugef. 3.2 n. HNO ₃	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg'	q			
											Hg ₂ O : N ₂ O ₅			
A ₁	35.85	20	0	7	10	10	Lsg.konst.	0.105	0.105	0.01822	0.0911	5	: <3, ⁵ / ₃ >	2 feste Phas. am Boden i. wechs. Men- genverh.
A ₂	0	0	15	14	10	15		0.104	0.105	0.0184	0.0920	5	: <3, ⁵ / ₃ >	
A ₃	0	0	0	7	5	10		0.0975	0.975	—	—	5	: <3, ⁵ / ₃ >	
B ₁	25.1	10	0	7	5	5	Lsg. kst.	0.0018	0.0018	—	—	5	: < ⁵ / ₃ ,>0	2 feste Phas. am Boden i. wechs. Men- genverh.
B ₂	0	0	100	3	50	55		0.0015	0.0015	—	—	5	: < ⁵ / ₃ ,>0	

Die Analyse dieser Salze ergab die Werte:

	Salz A:			Salz B:	
Hg	81.8	81.9%		86.15	86.2%

Ein qualitativer Versuch im einseitig geschlossenen Röhrchen ergab bei beiden Salzen die Anwesenheit einer nicht unbeträchtlichen Menge H₂O, trotzdem die Substanzen vollständig trocken zu sein scheinen. Bei einem Versuch, dieses H₂O direkt durch Erhitzung im Luftbade bei 90° zu bestimmen, trat eine merkliche Zersetzung ein.

Gewichtsabnahme		
	von A	von B
Nach 2 Stunden	2%	3%
„ 6 „	3%	4%
„ 20 „	5%	7%
„ 40 „		8%

Wie man aus den Tabellen ersieht, sind diese Salze sehr wenig hydrolysiert, so daß die Bestimmung des NO₃ durch Titration, besonders bei B, sehr unzuverlässig ist und sehr viel Zeit braucht, ehe die Lauge die Zersetzung des Salzes herbeiführt.

Eine Portion des Salzes A wurde drei Stunden lang erhitzt und dann analysiert.

	I	II
Hg	83.8	84.0%
NO ₃		15 %

Das wasserhaltige weiße Salz entspricht einer Verbindung
5 Hg₂O.3 N₂O₅.2 H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	81.9 %	81.9 %
NO ₃	15.25 %	
H ₂ O	1.48 %	

Beim Erhitzen verändert das Salz unter Wasserverlust seine Farbe in Gelb und entspricht dann der Formel: $5\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	83.3	83.9
NO ₃	15.45	15.

Die kleine Differenz rührt wahrscheinlich von einer Verdampfung während des Erhitzens her.

Dem gelblich-grünen Salze möchte ich nach der Analyse die Formel $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zuschreiben.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	86.2 %	86.15 %
H ₂ O	2.59 %	

Aus Tabelle XVI ersieht man übrigens, daß der Titer von NO₃ nicht mehr im Verhältnis zur Verdünnung abnimmt, wie dies bei den bisher untersuchten Salzen der Fall war.

In Form einer Kurve stellen sich die Resultate dieser Tabelle folgendermaßen dar. (Siehe Figur 7, Seite 178.)

Die wahrscheinlichste Erklärung dafür, daß die Lösungskonzentration nicht proportional der Verdünnung variiert, ist die, daß ein anderes basisches Salz auftritt, welches jedoch nicht isoliert wurde. Tatsächlich ergibt sich aus meinen Notizen, daß der Bodenkörper zwischen 4 und 5 eine dunklere Farbe annahm. Die Zusammensetzung eines derartigen Salzes läßt sich aus der Verdünnung zu $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ berechnen.

Die basischen Salze, welche HgNO₃ zu bilden vermag, sind hiermit wahrscheinlich noch nicht erschöpft. Denn es zeigte sich, daß bei anderen Temperaturen noch andere basische Salze existieren können. Wenn z. B. die Hydrolyse bei 12° stattfindet, so erhält man ein Salz von hellgelber Farbe. Seine Zusammensetzung liegt zwischen $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ und $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$. Da es nicht isoliert wurde, so konnte seine Formel nicht bestimmt werden. Sein Existenzgebiet liegt unter 25°.

Die Merkuronitrate, die danach bei 25° existieren, sind also bisher folgende:

1. $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, farblose, große Kristalle.
2. $5\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, weißes Pulver.
3. $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$, schmutzig weiß (Existenz unsicher).
4. $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gelblichgrün (Existenz sicher, Formel unsicher).

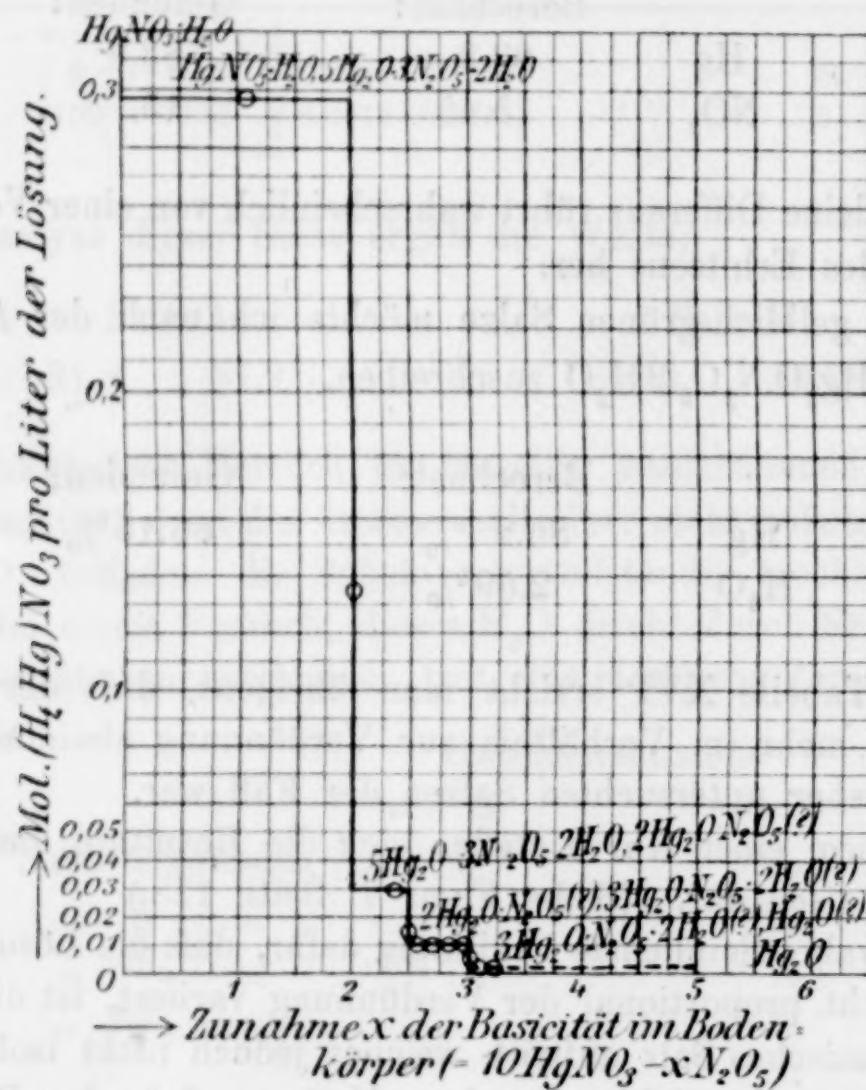


Fig. 7.

b) Hg_2SO_4 .

Mit diesem Salze hat schon M. GOUY¹ gearbeitet und folgende Tabelle rührt von ihm her.

10 g Hg_2SO_4 wurden mehrere Stunden lang mit 500 ccm H_2O , das öfters erneuert wurde, bei 15—20° geschüttelt.

¹ Compt. rend. 130, 1399.

Nr.	g SO ₃ pro Liter	m ¹	g Hg pro Liter	q		
				Hg ₂ O	: SO ₃	
1	↑ 0.176	0.0022	0.465	2	: <2, >1	2 feste Phasen am Boden in wechselnd. Mengenverhältnis ↑
3	↑ 0.170	0.0021	0.430	2	: <2, >1	
5	↑ 0.166	0.0021	0.435	2	: <2, >1	
6	↑ 0.163	0.0021	0.410	2	: <2, >1	
8	↑ 0.160	0.0020	0.415	2	: <2, >1	
9	↑ 0.157	0.0020	0.425	2	: <2, >1	
10	↓ 0.160	0.0020	0.410	2	: <2, >1	
11	Lsg. variabel	0.0019	0.395	2	: 1	1 feste Phase am Boden ↑
12	↑ 0.127	0.0016	0.345	2	: 1	
13	↑ 0.073	0.0009	0.185	2	: 1	
14	↓ 0.007	0.00009	0.047	2	: 1	
15	Lsg. konst.	0.00006	0.037	2	: <1, >0	2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhältn.
16	↑ 0.003	0.00003	0.033	2	: <1, >0	
17	↓ 0.005	0.00006	0.036	2	: <1, >0	

¹ Von mir berechnet.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß zwischen dem Neutralsalze und dem von GOUY beschriebenen Hg₂O.Hg₂SO₄.H₂O kein anderes basisches Salz existiert.

Da aber in Analogie mit den Merkuronitraten angenommen werden konnte, daß auch mehrere basische Sulfate existieren, so wurden folgende Versuche gemacht.

Tabelle XVIII.

Ver- such	Gewicht d. angew. Hg ₂ O in g	cem der hinzugef. 3.1 n. 1/2 H ₂ SO ₄	W	t	n	m	q	
							Hg ₂ O: SO ₃	
A	32.85	25	0	8	0.54	0.00027	2	: 0.9
B ₁	39.4	15	15	8	0.57	0.00028	2	: 0.3
B ₂	0	0	100	7	0.54	0.00028	2	: 0.3
C ₁	52.5	15	15	8	—	—	2	: 0.2
C ₂	0	0	75	—	0.58	0.00029	2	: 0.2

2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhältnis ↑

Diese Tabelle bestätigt nochmals, daß kein anderes basisches Merkurosulfat existiert und daß die Hydrolyse des Hg₂SO₄ der-

jenigen der Merkurisalze ähnlich ist und wie bei diesen in zwei Stufen verläuft, welche durch folgende Figur dargestellt werden.

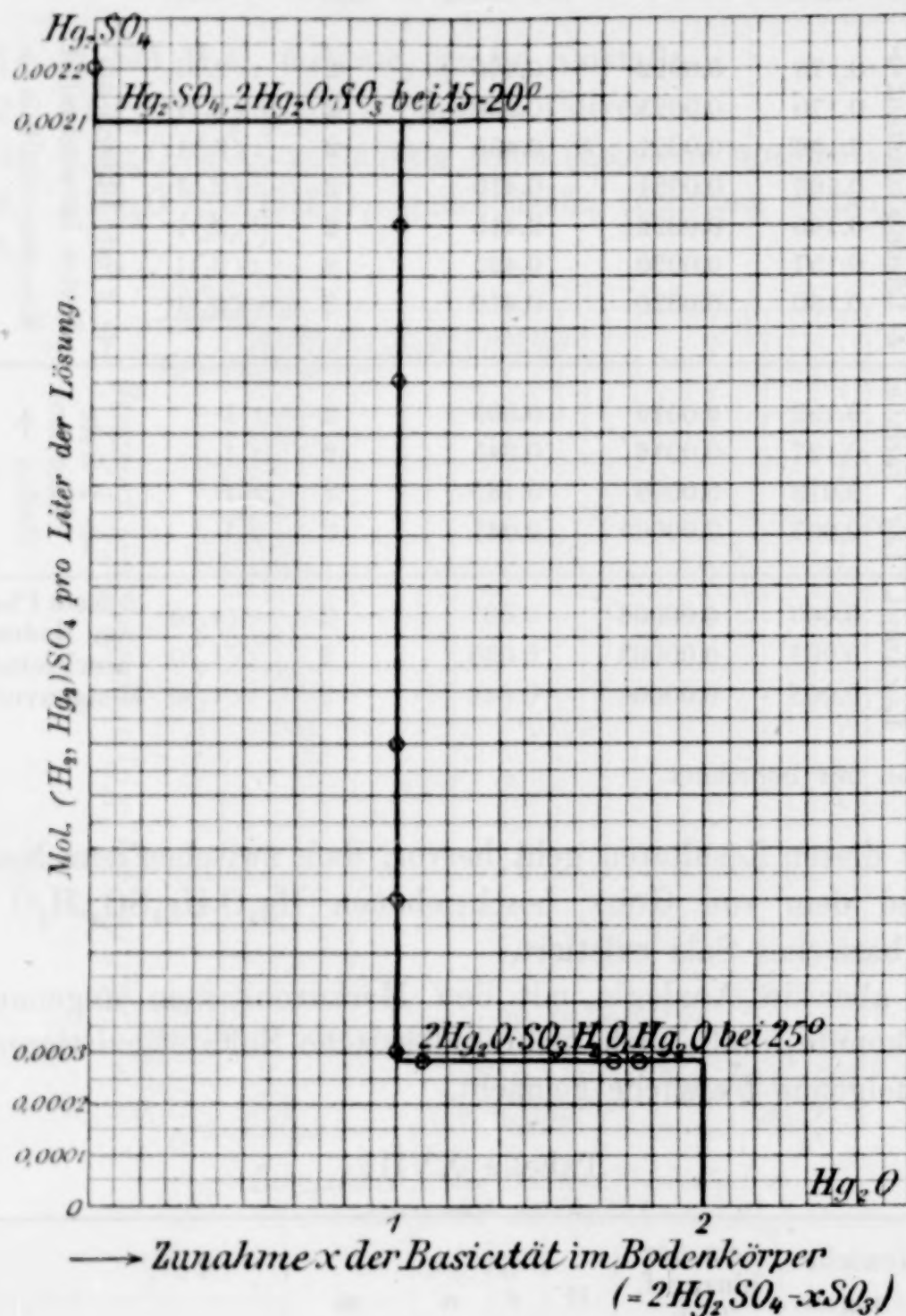


Fig. 8.

Zusammenfassung.

1. Die Hydrolyse der Quecksilbersalze, HgCrO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgSO_4 , HgNO_3 , Hg_2SO_3 führt zuerst zu basischen Salzen, dann zum Oxyd, HgF_2 wird direkt in $\text{HgO} + \text{H}_2\text{F}_2$ hydrolysiert.

2. Die einzelnen Salze erfordern im Einklang mit der Phasenregel für ihren Bestand eine Minimalkonzentration der hydrolytisch abgespaltenen Säure, deren Kenntnis die Reindarstellung der Individuen ermöglicht.

Es wurden die folgenden Säureminimalkonzentrationen in Äquivalent-Normalität ermittelt:

1. HgCrO_4 : 1.41 (50°)
 $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$: 0.00026 (50°).
2. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 18.72 (25°)
 $3\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$: 0.159 (25°).
3. HgSO_4 : 6.87 (25°)
 $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$: 0.0013 (25°).
4. HgF_2 : 1.14 (25°).
5. $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 2.95 (25°)
 $5\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: ca. 0.293 (25°)
 $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ (?) : 0.110 (25°)
 $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (?) : 0.0017 (25°).
6. Hg_2SO_4 : 0.0042 (25°)
 $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.00056 (25°).

Alle diese basischen Salze erfordern also zu ihrer Bildung und Existenz saure Lösungen.

3. Die phasentheoretische Untersuchung hat gezeigt, daß lediglich die angeführten basischen Salze zwischen Neutralsalz und Oxyd bestehen und daß die in der Literatur angeführten weiteren Salze nur Gemische zweier Individuen in undefiniertem Verhältnisse sind.

4. Die Hydrolyse der Merkurisalze ist erheblich größer als die der Merkurosalze, wie es auch mit der Elektroaffinitätsdifferenz der beiden Kationen übereinstimmt. Die Hydrolyse des Merkurnitrats verläuft komplizierter als die des Merkurinitrats.

5. Das vollständige Gleichgewicht zweier benachbarter Hydrolysenstufen kann zur Erzeugung konstanter, nur von der Temperatur abhängiger Säurekonzentrationen benutzt werden.

Ich ergreife an dieser Stelle mit Vergnügen die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor R. ABEGG, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das während der Ausführung derselben mir stets freundlichst zuteil gewordene Interesse, sowie für seine vielen guten Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Breslau, Anorg. u. physik.-chem. Abtlg. d. Chem. Univ.-Labor., März 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1904.

Über die Reaktionsfähigkeit des Calciumsulfats in kolloidalen Medien.

Von

PAUL ROHLAND.

In meiner Abhandlung, über die Darstellungsarten anorganischer Stoffe¹ hatte ich bemerkt, daß viele anorganische unlösliche Stoffe, welche sich daher in Wasser leicht abscheiden, es in Gelatine-lösung nicht tun, weil das kolloidale Medium die Reaktionsgeschwindigkeit so stark verzögert, daß binnen kürzerer Zeit wenigstens nicht sichtbare Niederschläge gebildet werden.

A. MÜLLER² findet die Ursache, daß in zähflüssigen, kolloidhaltigen Lösungen keine sichtbaren Niederschläge ausfallen, und daß organische Kolloide die Goldteile der roten Goldlösung vor Elektrolytfällung schützen, in folgendem: er hält die Annahme für berechtigt, daß die Erhöhung der inneren Reibung eines Mediums unlösliche Teilchen suspendierter Körper vor der Sedimentierung durch mechanische Wirkungen (Schwerkraft) oder kapillarelektrische Wirkungen (Elektrolytzusatz) zu schützen vermag.

In welcher Weise die Reaktionsfähigkeit eines anorganischen Stoffes durch das kolloidale Medium beeinflusst wird, zeigt in charakteristischer Weise das Verhalten des Hemihydrates des Calciumsulfats (Stückgips) in Gelatinelösung. Wenn es sich hierbei auch nicht um die Entstehung eines Niederschlages im gewöhnlichen Sinne des Wortes handelt, so kann doch die Bildung des Dihydrats und seine Abscheidung nach Überschreitung des

¹ *Chem. Ztg.* **27** (1903), 1025.

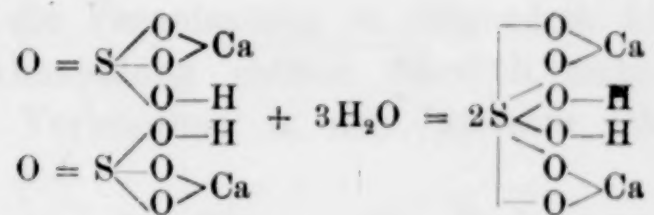
² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1** (1904), 11 über Suspensionen in Medien von hoher inneren Reibung.

Löslichkeitsproduktes als analoger Vorgang aufgefaßt werden. Derselbe gliedert sich in zwei Teile, in die Hydratation und die Erhärtung. Der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit ist in der Gelatinelösung viel kleiner als in reinem Wasser; er realisiert sich aber, selbstverständlich nur unterhalb des Umwandlungspunktes des Dihydrats in das Hemihydrat 107.3°, der Vorgang nach dem Schema:



dagegen bleibt der Erhärtungsvorgang aus. Dieses Verhalten gestattet einen Rückschluss auf den Erhärtungsvorgang selbst; es weist deutlich darauf hin, daß seine Ursache nicht nur in der „Verfilzung“ der Kristalle des Dihydrats zu suchen ist.

Da der chemische Prozess der Hydratation stattfindet, so kann von diesem Gesichtspunkte aus auch das mehrfach¹ erwähnte ZULKOWSKISCHE Schema:



nach welchem das als Calciumsalz einer Ditetrahydroxylschwefelsäure aufzufassende Halbhydrat unter Bindung von 3 Mol. Wasser in das einer Hexahydroxylschwefelsäure übergeht, wohl die Hydratation veranschaulichen, aber nicht zur Erklärung des Erhärtungsvorganges herangezogen werden.

Vielmehr ist auf Grund der anderweitig gewonnenen Kenntnisse² über die Ursachen der Hydratation und Erhärtung die wahrscheinlichste Deutung, daß der Erhärtungsvorgang der Bildung einer verdünnten, festen Lösung des Kristallisations-, Konstitutions- oder diluten Wassers mit dem Calciumsulfat zuzuschreiben ist. Eins der Argumente für diese Behauptung liegt darin, daß der Erhärtungsprozess des Dihydrats in Gelatinelösung ausbleibt, weil in diesem kolloidalen Medium die gegenseitige, moleku-

¹ Z. anorg. Chem. 31 (1902), 442.

² Vergl. P. ROHLAND, Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkt. QUANDT u. HÄNDEL, Leipzig 1903.

lare Durchdringung der Komponenten, wie sie den festen Lösungen eigentümlich ist¹, nicht stattfinden kann.

Man kann nach dem Vorgange von A. MÜLLER die Verhinderung der Bildung der verdünnten festen Lösung vielleicht auf mechanische Wirkungen zurückführen.

¹ W. NERNST, Theoretische Chemie, 3. Aufl. — *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1890), 322.

Stuttgart, Technologisches Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1904.

Über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen.

Von

JULIUS THOMSEN.

Eine kürzlich erschienene Abhandlung von Herrn P. LEMOULT: „Relations générales entre la chaleur de combustion des composés organiques etc.“ (Annales de chimie de physique, April 1904, p. 496—553) ist die Veranlassung zu folgendem kleinen Aufsätze. Die genannte Abhandlung enthält nämlich mehrere wesentliche Irrtümer, deren Verbreitung in der Literatur ich zu beseitigen wünsche. —

Die Grundlage jeder Theorie der Verbrennungswärme organischer Verbindungen bildet die schon längst bekannte Tatsache, daß in einer Gruppe von homologen Verbindungen (mit gleicher Konstitution) die Verbrennungswärme von einem Glied zum nächsten um eine konstante Gröfse wächst. Wenn nun F_1 die Verbrennungswärme des ersten Gliedes einer homologen Gruppe und D den Unterschied derselben zwischen zwei benachbarten Gliedern bezeichnet, folgt selbstverständlich diejenige des n -ten Gliedes aus der Formel:

$$F_n = F_1 + (n - 1) D. \quad (1)$$

Die Verbrennungswärme sämtlicher Glieder einer homologen Gruppe ist demnach nur von zwei Gröfsen abhängig, welche aus der Verbrennungswärme zweier Glieder sich ableiten lassen. Wäre D konstant für alle Gruppen homologer Verbindungen, so würde die Bestimmung der Verbrennungswärme eines einzigen Gliedes jeder Gruppe hinreichend sein, um diejenigen aller anderen Glieder berechnen zu können. Zweckmäfsig ist es aber stets, die Verbrennungswärme des ersten Gliedes auf experimentellem Wege zu messen, weil

die Bestimmung derselben wegen des geringeren Molekulargewichts mit grösserer Genauigkeit als diejenigen der höheren Glieder durchgeführt werden kann.

Um ferner die Abhängigkeit der Verbrennungswärme einer Verbindung von der Zusammensetzung derselben nachzuweisen, ist es zweckmässig, die Kohlenwasserstoffe als Grundlage der Untersuchung zu benutzen, weil in diesen Verbindungen die Abhängigkeit sich am einfachsten herausstellt.

Die zu untersuchende gasförmige Verbindung sei durch die Formel C_aH_{2b} gegeben; ferner bezeichnet x und y den Einfluss, welchen bezugsweise ein Atom Kohlenstoff in der gasförmigen Verbindung und ein Atom an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff auf die Verbrennungswärme der Verbindung ausüben, und schliesslich sei Σv die Wärmetönung sämtlicher Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Die Verbrennungswärme wird alsdann:

$$f \cdot C_aH_{2b} = ax + 2by - \Sigma v. \quad (2)$$

Wenn eine gesättigte Verbindung nur einfache Bindungen enthält, ist die Anzahl derselben $(2a - b)$. In diesem Falle wird die Formel (2):

$$\begin{aligned} f \cdot C_aH_{2b} &= ax + 2by - (2a - b)v, \\ &= a(x - 2v_1) + b(2y + v_1). \end{aligned} \quad (3)$$

Der Unterschied in der Zusammensetzung zweier benachbarten Glieder einer homologen Gruppe von Verbindungen ist CH_2 ; folglich wird D der Formel (1):

$$D = (x - 2v_1) + (2y + v_1) \quad (4)$$

ein Ausdruck für den konstanten Unterschied der Verbrennungswärme zweier benachbarter Glieder.

Die Formeln (3) und (4) enthalten drei unbekannte Werte, x , y und v_1 ; aber aus der Verbrennungswärme sämtlicher gesättigten Kohlenwasserstoffe mit ausschliesslich einfachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen lassen sich nur zwei Gleichungen zur Bestimmung dieser drei unbekannten Grössen aufstellen. Eine exakte Bestimmung derselben ist deshalb unmöglich.

Dagegen kann man die beiden Grössen $(x - 2v_1)$ und $(2y + v_1)$ der Formel (3) leicht aus der Verbrennungswärme zweier willkürlich gewählten Kohlenwasserstoffe, z. B. Methan und Benzol, berechnen,

da sie aber als Differenzen zwischen experimentellen Gröfsen hervortreten, wodurch die Ungenauigkeit der einzelnen Bestimmungen einen gröfseren Einfluss ausübt, ist es zweckmäfsig zur Berechnung derselben, die Verbrennungswärme einer gröfseren Anzahl von Verbindungen, wie ich es unten durchführen werde, zu benutzen.

Wenn die Verbindung C_aH_{2b} doppelte Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen enthält, ist die Anzahl der einfachen Bindungen nicht $(2a - b)$, sondern um $2p_2$ geringer, wenn p_2 die Anzahl der doppelten Bindungen bezeichnet; die Verbrennungswärme einer solchen Verbindung wird deshalb um $p(2v_1 - v_2)$ grösser als die der Formel (3) entsprechende, folglich:

$$f \cdot C_aH_{2b} = a(x - 2v_1) + b(2y + v_1) + p_2(2v_1 - v_2). \quad (5)$$

Enthält die Verbindung C_aH_{2b} sowohl einfache als doppelte und dreifache Bindungen, wird die Verbrennungswärme:

$$f \cdot C_aH_{2b} = a(x - 2v_1) + b(2y + v_1) + p_2(2v_1 - v_2) + p_3(3v_1 - v_3), \quad (6)$$

wenn p_3 die Anzahl der dreifachen Bindungen bezeichnet.¹

Diese Formel (6) gibt nun die Verbrennungswärme sämtlicher Kohlenwasserstoffe; sie enthält fünf unbekannte Werte, x und y , v_1 , v_2 und v_3 . Eine exakte Bestimmung dieser fünf Werte ist freilich unmöglich, weil aus der Verbrennungswärme sämtlicher Kohlenwasserstoffe nur vier Gleichungen zwischen den fünf unbekannten Gröfsen hervorgehen; aber die vier eingeklammerten Werte, von welchen jeder zwei unbekannte Gröfsen enthält, lassen sich selbstverständlich aus den experimentell bestimmten Werten der Verbrennungswärme ableiten, und zwar in der folgenden Weise.

Als Grundlage benutzte ich die aus meinen Untersuchungen (Thermochemische Untersuchungen, Band IV., Seite 221 ff.) folgende Verbrennungswärme für die ersten fünf Glieder der Gruppe der Paraffine und diejenige der zwei ersten Glieder der aromatischen Kohlenwasserstoffe, d. h. Benzol und Toluol. Alle Bestimmungen gelten für diese Körper im gas- oder dampfförmigen Zustande bei etwa 18° C. und konstantem Druck; von den Produkten ist Kohlensäure gasförmig, Wasser dagegen als flüssiger Körper vorausgesetzt. Da das Volumen der reagierenden Körper (Kohlen-

¹ Im Trimethylen scheinen die Bindungen einen von v_1 abweichenden Wert zu haben; das Material ist aber für derartige Verbindungen zu gering für die Bestimmung desselben.

wasserstoff und Sauerstoff) und dasjenige der Produkte (Kohlensäure und Wasser) meistens ungleich groß sind, und ein solcher Unterschied auf die beobachtete Verbrennungswärme von Einfluss ist, ist es zweckmäßig, diesen zu beseitigen. Der Unterschied zwischen den Molekularvolumen der Bestandteile und der Produkte bei der Verbrennung des Kohlenwasserstoffs, C_aH_{2b} ist überall $\left(\frac{b}{2} - 1\right)$ Molekularvolumina, und man erhält dann die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen durch Abzug von $\left(\frac{b}{2} - 1\right) 580$ c von dem direkt beobachteten Werte.

Die folgende Tabelle enthält nun die zur Berechnung der beiden Größen $(x - 2v_1)$ und $(2y + v_1)$ benutzten Werte sowie auch Auskunft darüber, wie die Berechnung durchgeführt wird.

C_aH_{2b}	Verbrennungswärme	
	bei konst. Druck	bei konstantem Volumen
CH_4	211930 c	$210\,770\,c = x + 4y$
C_2H_6	370440	$368\,990\,c = 2x + 6y - v_1$
C_3H_8	529210	$527\,470\,c = 3x + 8y - 2v_1$
C_4H_{10}	687190	$685\,160\,c = 4x + 10y - 3v_1$
C_5H_{12}	847110	$844\,790\,c = 5x + 12y - 4v_1$
Summa: $2637\,180\,c = 15x + 40y - 10v_1$		
C_6H_8	799350 c	$797\,900\,c = 6x + 6y - 9v_1$
C_7H_8	955680	$953\,940\,c = 7x + 8y - 10v_1$
Summa: $1751\,840\,c = 13x + 14y - 19v_1$		

Die beiden Gleichungen zur Berechnung der zwei konstanten, $(x - 2v_1)$ und $(2y + v_1)$ sind demnach:

$$\begin{aligned} 15x + 40y - 10v_1 &= 15(x - 2v_1) + 20(2y + v_1) = 2637180\,c \\ 13x + 14y - 19v_1 &= 13(x - 2v_1) + 7(2y + v_1) = 1751840; \end{aligned}$$

aus denselben folgt:

$$\begin{aligned} (x - 2v_1) &= 106\,945\,c = A \\ (2y + v_1) &= 51\,650 = B \end{aligned} \tag{7}$$

und die Summa dieser beiden Werte ist:

$$A + B = x + 2y - v_1 = 158\,595' = D, \tag{8}$$

welcher Wert dem Unterschiede zwischen der Verbrennungswärme zweier benachbarten Glieder einer homologen Gruppe entspricht.

Die allgemeine Formel der Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs C_aH_{2b} mit ausschließlich einfachen Bindungen ist demnach:

$$f \cdot C_aH_{2b} = a A + b B, \quad (9)$$

in welcher A und B den angegebenen Wert haben.

Enthält die Verbindung doppelte Bindungen, dann wird die Verbrennungswärme um $p_2(2v_1 - v_2)$ gröfser als der Formel (9) entsprechend (vgl. Formel 5); p_2 ist die Anzahl der doppelten Bindungen. Die Summe der Verbrennungswärme der vier Kohlenwasserstoffe C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 und C_6H_{10} (Diallyl), welche zusammen fünf doppelte Bindungen enthalten, wird nach der Formel (5)

$$15A + 14B + 5(2v_1 - v_2) = 2327275c + 5(2v_1 - v_2)$$

während die Summe der experimentell gemessenen Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 2403150 c beträgt (siehe die folgende Tabelle); folglich wird:

$$\begin{aligned} 2403150c - 2327275c &= 75875c = 5(2v_1 - v_2). \\ (2v_1 - v_2) &= 15175c. \end{aligned} \quad (10)$$

In gleicher Weise kann der Wert von $(3v_1 - v_3)$ berechnet werden. Ich benutzte dazu die experimentell gefundene Verbrennungswärme der drei Verbindungen C_2H_2 , C_3H_4 und C_6H_6 (Dipropargyl); die Summe ihrer Verbrennungswärme ist 1657000 c, und sie enthalten zusammen vier dreifache Bindungen. Nach Formel (6) wird der berechnete Wert:

$$\begin{aligned} 11A + 6B + 4(3v_1 - v_3) &= 1486290c + 4(3v_1 - v_3) \\ \text{folglich} \quad (3v_1 - v_3) &= 42676c. \end{aligned} \quad (11)$$

Die allgemeine Formel der Verbrennungswärme sämtlicher gas- oder dampfförmiger Kohlenwasserstoffe mit einfachen, doppelten oder dreifachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen wird mit Benutzung der gefundenen Konstanten und bei konstantem Volumen:

$$f \cdot C_aH_{2b} = a \cdot 106945c + b \cdot 51650c + p_2 \cdot 15175c + p_3 \cdot 42676c, \quad (12)$$

wo dann p_2 und p_3 die Anzahl der doppelten resp. dreifachen Bindungen bezeichnen.

Die nach dieser Formel berechnete Verbrennungswärme ist in der folgenden Tabelle mit den experimentell gemessenen zusammengestellt, und zwar haben alle Werte nur Gültigkeit für die Verbindungen in gas- oder dampfförmigem Zustande. Alle Angaben der Tabelle beziehen sich auf 1 Cal. oder 1000 c als Einheit.

Verbindung	C_aH_{2b}	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen		
		Versuch in Cal.	berech. in Cal.	Unterschied
Methan	CH_4	210.8	210.2	+0.6
Äthan	C_2H_6	369.0	368.8	+0.2
Propan	C_3H_8	527.5	527.4	+0.1
Trimethylmethan .	C_4H_{10}	685.2	686.0	-0.8
Tetramethylmethan	C_5H_{12}	844.8	844.6	+0.2
Benzol	C_6H_6	797.9	796.6	+1.3
Toluol	C_7H_8	953.9	955.2	-1.3
Äthylen	C_2H_4	332.2	332.4	-0.2
Propylen	C_3H_6	491.3	491.0	+0.3
Isobutylen	C_4H_8	648.9	649.5	-0.6
Diallyl.	C_6H_{10}	930.8	930.3	+0.5
Acetylen	C_2H_2	309.2	308.2	+1.0
Allylen	C_3H_4	466.4	466.8	-0.4
Dipropargyl	C_6H_6	881.4	882.0	-0.6

Die Übereinstimmung zwischen der nach der Formel (12) berechneten und der direkt gemessenen Verbrennungswärme ist höchst befriedigend. —

Die Grundlage der obigen Berechnungen ist die Formel (6)

$$f \cdot C_aH_{2b} = a(x - 2v_1) + b(2y + v_1) + p_2(2v_1 - v_2) + p_3(3v_1 - v_3),$$

in welcher x und y den Anteil in der Verbrennungswärme, welcher jedem Kohlenstoff-, resp. Wasserstoffatom entspricht, bezeichnet, und v_1 , v_2 und v_3 die Wärmetönung der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen zweier Kohlenstoffatome; ferner p_2 und p_3 die Anzahl der doppelten resp. dreifachen Bindungen. Die Formel ist exakt, von keiner besonderen Hypothese oder theoretischer Spekulation beeinflusst. Die Größen der in den vier Klammern enthaltenen Konstanten sind aus den Versuchsergebnissen berechnet. Nach dieser Orientierung wende ich mich nun an die Resultate der Abhandlung von Herrn LEMOULT. —

Die Theorie, welche Herr P. LEMOULT (l. c.) bezüglich der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe entwickelt, läßt sich in folgenden Worten darlegen: Die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs ist nur von der Anzahl der Wasserstoffatome und derjenigen der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen des Moleküls abhängig. Mit den von Herrn LEMOULT benutzten Konstanten folgt dieselbe aus der Formel:

$$f \cdot C_a H_{2b} = 2b \cdot 53 + p_1 \cdot 51 + p_2 \cdot 130 + p_3 \cdot 210, \quad (13)$$

in welcher p_1 , p_2 und p_3 die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen bezeichnet; die Konstanten sind in Cal. gleich 1000 c ausgedrückt.

Anscheinend übt der Kohlenstoff der Verbindung keinen Einfluß auf die Verbrennungswärme; es ist indessen nur eine Täuschung, denn derselbe ist implicite in den drei letzten Gliedern der Formel enthalten.

In allen Verbindungen der Formel $C_a H_{2b}$ ist die Anzahl der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen bekanntlich durch die folgende Formel gegeben:

$$2a - b = p_1 + 2p_2 + 3p_3. \quad (14)$$

Wird nun anstatt p_1 der Formel (13) die nach Formel (14) entsprechende Wert eingeführt, so wird jene:

$$f \cdot C_a H_{2b} = a \cdot 102 + b \cdot 55 + p_2 \cdot 28 + p_3 \cdot 57. \quad (\text{P. L.}) \quad (15)$$

Diese Formel entspricht aber ganz der oben entwickelten schon lange bekannten Formel (12):

$$f \cdot C_a H_{2b} = a \cdot 106.9 + b \cdot 51.6 + p_2 \cdot 15.2 + p_3 \cdot 42.7, \quad (\text{J. T.})$$

nur die Konstanten entfernen sich mehr oder weniger von einander, selbstverständlich weil Herr LEMOULT andere experimentelle Daten, als die in „Thermochemischen Untersuchungen“, Band IV., von mir gemessenen als Grundlage für seine Berechnung derselben benutzt hat.

Aus der übereinstimmenden Form dieser beiden Formeln folgt nun, daß die von Herrn LEMOULT aufgestellte Theorie durchaus keinen neuen Beitrag zur Theorie der Verbrennungswärme organischer Verbindungen liefert. Welchen Wert man den geänderten Konstanten beilegen kann, wird aus den folgenden Zeilen hervorgehen.

Herr LEMOULT hebt wiederholt die vermeintliche große Übereinstimmung zwischen den nach seiner Formel berechneten und den gemessenen Werten hervor; mir dagegen scheinen die Größe und Art der Abweichungen sehr bedenklich. In der Gruppe der Paraffine, in welcher man die größte Annäherung erwarten sollte, fällt für die fünf ersten Glieder der Gruppe der Unterschied zwischen den beiden Werten (Berechnung minus Versuch) stets negativ, steigend von 1.5 Cal. für Methan bis 4.7 Cal. für Pentan. Das umgekehrte zeigt sich aber in der Gruppe der Olefinen; hier ist derselbe Unterschied für die sechs ersten Glieder positiv, steigend von 0.9 Cal. für Äthylen bis 31.5 Cal. für Isodibutylene. Dieses Verhalten deutet unwiderleglich auf einen systematischen Fehler; denn bei der Anwendung einer richtigen Formel und vergleichbarer Versuchsergebnisse werden die Abweichungen stets mit abwechselndem Vorzeichen auftreten.

Weit ärger wird es aber, wenn man die Formel (15) oder die mit derselben identischen Formel (13) zur Berechnung der Verbrennungswärme von Diallyl und Dipropargyl benutzt; der berechnete Wert fällt dann um zirka 40 Cal. oder 4—5% der Verbrennungswärme höher als die durch den Versuch gemessene. Diallyl enthält bekanntlich zwei doppelte und Dipropargyl zwei dreifache Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Um diesen enormen Unterschied zu beseitigen, benutzt Herr LEMOULT die folgende sehr gewagte und ganz unbegründete Hypothese (l. c. S. 506). Der Formel (13) zufolge entspricht der Atomgruppe $C=C$ eine Verbrennungswärme von 130 Cal.; wenn aber diese Atomgruppe zweimal im Molekül auftritt, hat die eine der Gruppen den Wert 130 Cal., die andere aber nur 90 Cal., d. h. eine um 40 Cal. geringere. Ebenso verhält es sich mit der Gruppe $C\equiv C$; nur die erste hat den Wert 210 Cal., die zweite dagegen 170 Cal.; das ist in Worten ausgedrückt: Wenn in einem Molekül zwei doppelte resp. dreifache Bindungen zugegen sind, ist die Größe der Bindung zwischen den entsprechenden Kohlenstoffatomen (v_2 resp. v_3) für die zweite doppelte resp. dreifache Bindung um 40 Cal. größer als für die erste derselben! Die faktische Ursache der Abweichungen ist aber die Ungenauigkeit der Konstanten der Formel, welche Herr LEMOULT zur Berechnung benutzt, denn mit meinen Konstanten (Formel 12) berechnet, folgen Diallyl und Dipropargyl ohne Abweichungen den übrigen Kohlenwasserstoffen.

Auch die Verbrennungswärme des Benzols weicht sehr stark

von dem berechneten Werte ab; denn der letztere bezieht sich auf den gasförmigen Zustand des Benzols. Herr LEMOULT findet aber denselben gleich groß mit derjenigen des flüssigen Benzols; die faktische Abweichung wird demnach gleich der latenten Wärme des Benzoldampfes, etwa 7 Cal. Hier gelangen wir nun zu einem Hauptfehler der ganzen Arbeit.

Herr LEMOULT benutzt dieselbe Formel zur Berechnung der Verbrennungswärme, gleichgültig ob die fragliche Verbindung gasförmig, flüssig oder fest ist. Die Konstanten der Formel sind aber aus den Verbrennungswärmen gasförmiger Kohlenwasserstoffe abgeleitet und sind folglich nicht ohne Änderung zur Berechnung derjenigen fester oder flüssiger Körper anwendbar; diese ist selbstverständlich stets bedeutend geringer als diejenige des Körpers im gasförmigen Zustande; aber die ersten Glieder der homologen Gruppen zeigen fast überall eine beträchtlich höhere Verbrennungswärme als die von Herrn LEMOULT nach seiner Formel berechneten.

Die Verbrennungswärme des ersten oder der ersten Glieder einer homologen Gruppe ist entscheidend für diejenigen der folgenden Glieder; denn die letzten werden nach Herrn LEMOULT um $(n - 1) 157$ Cal. größer als diejenigen des ersten Gliedes, wenn n die Nummer des fraglichen Gliedes bezeichnet (vgl. Formel 1). Der Unterschied zwischen der gemessenen und der von Herrn LEMOULT berechneten Verbrennungswärme des ersten Gliedes ist fast überall sehr beträchtlich und zwar in entgegengesetzter Richtung, als man erwarten sollte, wie aus den folgenden Beispielen hervorgeht.

Körper	Verbrennungswärme		Unterschied	
	gemessen F in Cal.	berechnet F ₁ in Cal.	F - F ₁ in Cal.	in %
Methylalkohol . . .	170.6	167	+3.6	2.2
Äthylenglycol . . .	283.3	279	+4.3	1.5
Dimethyläther . . .	344.2	336	+8.2	2.4
Formaldehyd gasf. .	137.0	118	+19.0	16.0
Acetaldehyd flüss. .	279.1	275	+4.1	1.5
Ameisensäure flüss. .	61.4	51	+10.4	20.1
Oxalsäure	60.2	47	+13.2	28.0
Glukolsäure	166.3	163	+3.3	2.6
Milchsäure	329.5	320	+9.5	3.6
Methylformiat flüss. .	233.2	224	+9.2	4.1
Äthylformiat flüss. .	391.7	381	+10.7	2.8
Methyloxalat	398.2	393	+5.2	1.3

Vorausgesetzt, daß die von Herrn LEMOULT als Verbrennungswärme der besprochenen Verbindungen angenommenen Werte F einigermaßen genau seien und ebenfalls die Konstanten der benutzten Formel, müßten die Unterschiede $F - F_1$, überall negativ sein, weil die Verbrennungswärme F sich auf den flüssigen oder festen Zustand der Körper bezieht; sie sind aber alle positiv. Nur für Formaldehyd ist die Verbrennungswärme für den gasförmigen Körper gemessen, aber auch hier ist der Unterschied positiv. Für die neun der zwölf Körper beträgt die Abweichung 2.4 % der berechneten Werte, für Formaldehyd, Ameisensäure und Oxalsäure beträgt der Unterschied gar 16—28 %. Man wird sich erinnern, daß auch die Verbrennungswärme für Diallyl und Dipropargyl den berechneten Wert derselben mit 4—5 % überschreitet. Man darf zweifellos aus diesen Tatsachen den Schluss ziehen, daß sowohl die von Herrn LEMOULT benutzten Verbrennungswerte der besprochenen Körper als auch der Wert der Konstanten seiner Formel höchst ungenau sind.

Herr LEMOULT geht noch einen Schritt weiter. Eine Vergleichung seiner Formel (15) mit der exakten Formel (6) zeigt die Bedeutung der vier Konstanten, nämlich:

$$\begin{array}{ll} (x - 2v_1) = 102 \text{ Cal.} & (2v_1 - v_2) = 28 \text{ Cal.} \\ (2y + v_1) = 55 \text{ „} & (3v_1 - v_3) = 57 \text{ „} \end{array}$$

wo x die Verbrennungswärme eines Atom Kohlenstoff in dem gasförmigen Molekül des Körpers bezeichnet und y diejenige eines an Kohlenstoff gebundenen Atom Wasserstoff. Ganz willkürlich setzt Herr LEMOULT nun $v_1 = 0$, und folglich wird dann:

$$v_1 = 0 \qquad v_2 = -28 \text{ Cal.} \qquad v_3 = -57 \text{ Cal.}$$

Dieses Resultat ist aber ganz unvereinbar mit dem Charakter des Kohlenstoffs. Kein anderes Element zeigt ein so starkes Vermögen komplexe Verbindungen zu bilden wie Kohlenstoff. In unbegrenzter Anzahl scheinen Kohlenstoffatome in ein Molekül eintreten zu können; durch welche Kräfte könnten wohl die zahlreichen Atome des Moleküls zusammengehalten werden, wenn nicht die Kohlenstoffatome eine gegenseitige Anziehung ausübten; d. h. wenn die Größe der einfachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen nicht eine positive Größe wäre. Die Paraffine und andere Kohlenwasserstoffe, die nur einfache Bindungen enthalten, sind höchst beständig, ihre Moleküle werden nicht leicht gespalten; wie wäre

dasselbe möglich, wenn keine Anziehung zwischen den Kohlenstoffatomen stattfände. Auch die Olefine sind sehr widerstandskräftig, wogegen Kohlenwasserstoffe mit dreifachen Bindungen leichter zersetzt werden. Sollte irgend eine Art der Bindungen gleich Null gesetzt werden, müßte es selbstverständlich diejenige der sogenannten dreifachen Bindung sein, welche den geringsten Wert hat. Was erreicht man, wenn die Gröfse der einfachen Bindung gleich Null gesetzt wird? Keine einzige Tatsache wird durch diese Annahme erklärt oder besser als bisher begründet.

Setzt man dagegen die Gröfse der dreifachen Bindung gleich Null, folgt aus den von mir gegebenen Formeln (6) und (12):

$$v_1 = 14225 \text{ c} \qquad v_2 = 13276 \text{ c} \qquad x = 135395 \text{ c.}$$

Die Gröfse der einfachen und doppelten Bindungen wird dann positiv, und für x , d. h. für die Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms als Bestandteil einer gasförmigen Verbindung, folgt dann der Wert 135395 c. Das Kohlenstoffatom erfordert zwei Atome Sauerstoff zur Verbrennung und die Wärmetönung derselben ist 2.67697 c. Nun haben wir im Molekül des Kohlenoxyds ein Kohlenstoffatom als Bestandteil eines gasförmigen Moleküls, und die Verbrennungswärme desselben ist bei konstantem Druck 67670 c. Die volle Übereinstimmung dieser beiden Zahlen darf wohl als eine wesentliche Stütze für die Annahme, daß der Wert der dreifachen Bindung gleich Null sei, angesehen werden (vgl. Therm. Untersuch., Bd. IV, 258), während keine einzige Tatsache als Stütze für die von Herrn LEMOULT aufgestellte Hypothese, daß die Gröfse der einfachen Bindung gleich Null sei, nachzuweisen ist. —

Die hier mitgeteilten Daten werden wohl hinlänglich sein, um den wissenschaftlichen Wert der von Herrn LEMOULT in der zitierten Abhandlung publizierten Arbeit festzustellen.

Kopenhagen, Mai 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1904.

Chlor in dem mittelst Chlorbaryum niedergeschlagenen Baryumsulfat.

Von

G. A. HULETT und L. H. DUSCHAK.

Mit 4 Figuren im Text.

Bei der Herstellung von reinem BaSO_4 , um den Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit der BaSO_4 klar zu legen,¹ sind wir der sogenannten „Okklusion“ des Chlorbaryums vom niedergeschlagenen schwefelsauren Baryum entgegengetreten.

Obwohl dieses Problem bei vielen wissenschaftlichen Arbeiten schon behandelt worden ist, liegen doch nur wenige exakte Messungen darüber vor. Die Arbeit von TH. W. RICHARDS und H. G. PARKER² ist fast die einzige quantitative, die wir gefunden haben. Die Ursache der kleinen Zahl von quantitativen Ergebnissen über Okklusionsmessungen ist wahrscheinlich in dem Umstand zu suchen, daß man auf große Schwierigkeiten stößt, wenn man die winzigen Mengen des Chlors, (von Spuren bis auf 1 %), im niedergeschlagenen Baryumsulfat genau bestimmen will.

Natürlich kann man den Niederschlag mit kohlensaurem Natrium aufschließen, und das Chlor nachher als Chlorsilber gravimetrisch bestimmen. Dazu braucht man aber sehr reine Reagentien, und die Analyse nimmt sehr viel Zeit in Anspruch. Bei der folgenden einfachen und exakten Methode, das Chlor im schwefelsauren Baryum zu bestimmen, ist es uns gelungen, diese Schwierigkeiten zu umgehen.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901).

² *Amer. Acad. Sci.*, **31** (1896), 67.

Schwefelsaures Baryum ist in konzentrierter Schwefelsäure leicht löslich.¹ Aus der schwefelsauren Lösung wird das Chlor leicht und vollständig als Salzsäure mittelst eines indifferenten Gases ausgetrieben. Die Salzsäure kann man dann in einem Überschuß verdünnter $n/100$ g äq. Silbernitratlösung aufnehmen, die in bekannter Menge in zwei Waschflaschen eingefüllt wird. Die Chlorbestimmung geschieht, indem man das überschüssige Silbernitrat zurücktitriert.

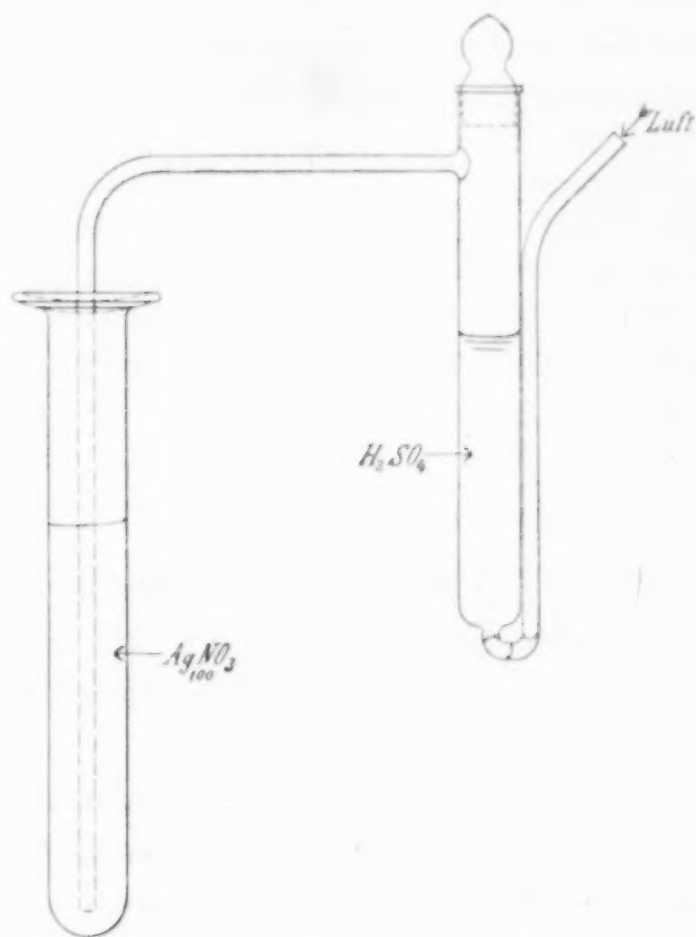


Fig. 1.

Wir finden, daß ein Strom gereinigter Luft die ganze Menge Salzsäure aus der schwefelsauren Lösung innerhalb zwei Stunden hinausjagt, nachdem der Niederschlag einmal gelöst war. Niemals haben wir Salzsäure in der zweiten Waschflasche konstatieren können. Das Chlor läßt sich auf diese Weise bis auf einige hundertstel Milligramme bestimmen. Die Methode liefert also sehr vertrauenswürdige Resultate, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht. Die wirkliche Dauer der Analyse ist übrigens kurz.

Um das Verfahren zu prüfen, wurde in ein kleines Rohr (siehe Fig. 1) eine gewogene Menge gereinigtes umkristallisiertes $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt und hierauf konzentrierte chlorwasserstofffreie Schwefel-

¹ SCHULTZ, *Pogg. Ann.* 133 (1868), 146.

säure eingegossen. Die zweite Röhre enthielt verdünnte Silbernitratlösung. Das untere Ende des mit Schwefelsäure versetzten Rohres wird mit Wasser erwärmt und ein Strom gereinigter Luft durch das Röhrensystem geführt. Innerhalb zwei Stunden, nachdem das Salz aufgelöst ist, verschwindet die Salzsäure vollständig aus der schwefelsauren Lösung.

Bei den folgenden Analysen hat abwechselnd der Eine von uns das $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausgewogen und der Andere die Chlorbestimmung ausgeführt. Das Chlorsilber war in den letzten zwei Versuchen gravimetrisch in einem Gooch'schen Tiegel bestimmt.

Ausgewogenes $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden, und als $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet:
14.65 mg	14.64 mg
14.02 „	14.09 „
12.66 „	12.59 „
7.23 „	7.28 „
14.30 „	14.30 „
22.40 „	22.39 „

Es sind dieses die ersten auf obige Weise ausgeführten Analysen. Nach den vielen Erfahrungen, die wir in der Zwischenzeit gemacht haben, ergibt die Methode Resultate bis auf 0.01 mg. genau.

Benutzt man Chlorbaryum, um schwefelsaures Baryum aus wässrigen Lösungen niederzuschlagen, so enthält der Niederschlag immer mehr oder weniger Chlor. Wir haben sogar bis auf 1% Chlor im BaSO_4 -Niederschlag gefunden. Die Bestimmung von „ SO_4 “ mittelst Chlorbaryums ergibt also Resultate, die immer zu hoch liegen. Wenn aber das Chlor im geglühten Niederschlag bestimmt und als Chlorbaryum berechnet wird, so stimmt das Gewicht des Niederschlages mit der zuerst genommenen Menge „ SO_4 “ überein, wie RICHARDS gezeigt hat.¹

Man kann dieses sogenannte „okkludierte“ Chlorbaryum nicht aus dem Niederschlag auswaschen. Auch mittelst Glühen, Auslaugen mit Säuren, und darauf folgendes Auswaschen läßt es sich nicht vollständig entfernen.²

¹ *Proc. Amer. Acad. Sci.* 26 (1891), 258.

² SIEGLE, *Journ. prakt. Chem.* 69 (1856), 142. — ROSE, *Pogg. Ann.* 113 (1861), 127. — FRESSENIUS, *Zeitschr. analyt. Chem.* 9 (1870), 52. — MARR, *Amer. Journ. Sci.* 41 (1891), 294.

In der vorliegenden Arbeit wollten wir nun die Menge sowie die Natur dieses so hartnäckig auf ganz besondere Weise zurückgehaltenen Chlorbaryums zu bestimmen versuchen, und zwar in den Fällen, wo schwefelsaures Baryum aus Lösungen bekannter Konzentrationen niedergeschlagen wird.

Eine der ersten Fragen, die uns entgegengetreten, betrifft das Auswaschen des Niederschlages. Alle anhaftende Lösung sowie adsorbierte Salze¹ müssen aus der Oberfläche des Niederschlages entfernt werden. Das Auswaschen darf aber nicht so weit getrieben werden, daß etwas vom okkludierten Chlorbaryum aus den Oberflächenschichten entfernt wird. Wegen der großen Oberfläche des Niederschlages, die auf dessen feiner Verteilung beruht,² muß man eben diesen Punkt sorgfältig berücksichtigen. Übertriebenes Auswaschen könnte etwas von dem okkludierten Chlorbaryum aus der Oberfläche entfernen. Um diesen Punkt zu prüfen, sind folgende Versuche angestellt worden.

Zwei Millimole (= 0.467 g) schwefelsaures Baryum wurden jedesmal niedergeschlagen und der Niederschlag wurde auf ein Asbestfilter (siehe Fig. 2) gebracht. Dieser besteht aus einer durchlöcherten Porzellanscheibe, die in einem 2½ cm breiten Glasrohr eingebracht wird, welches unter der Scheibe ausgezogen ist. Den schmäleren Teil des Rohres führt man durch den Pfropfen einer BUNSENSchen Filtrierflasche.



Fig. 2.

Die bekannte Menge des Niederschlages wird auf diesem Filter aufgesammelt, die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit gesetzt und der Niederschlag wird gut ausgesaugt. Man saugt jedesmal 3 ccm des Waschwassers wieder durch das Filter, damit der Niederschlag immer ganz gleiche Behandlung bekommt. Nun bringt man den Niederschlag nebst Asbest³ in den Chlorbestimmungsapparat hinein (siehe Fig. 1) und führt alsbald die Chlorbestimmung aus.

¹ OSTWALD, *Anal. Chem.* S. 19. — ZAWIDSKI, *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 77.

² Niedergeschlagenes schwefelsaures Baryum, welches vom Filter gut zurückgehalten wird, besteht aus Partikelchen vom Durchmesser 1—2 μ . Die Oberfläche von 1 g BaSO₄ beträgt also etwa 1.3 m² resp. 0.80 m².

³ Kontrollversuche zeigten daß der Asbest keinen Fehler bei der Chlorbestimmung verursacht.

Je nach der Korngröße der Partikelchen braucht man nur das Auswaschen des Niederschlages verschiedene Male zu wiederholen, um keine Spur von Chlor im Waschwasser konstatieren zu können. Falls der Niederschlag von vornherein grobkörnig war, genügen fünf bis sechs Male; bei feinkörnigen Niederschlägen aber muß man mehr als sechs Mal auswaschen. Folgendes Beispiel erläutert diesen Punkt.

Wir setzten zwei Millimole Schwefelsäure zur Chlorbaryum-Lösung ($v = 2$ L.) und beim fünften Auswaschen bekamen wir immer noch eine Spur Chlor im Waschwasser, beim sechsten aber gar keine mehr, obwohl der Niederschlag Chlor äquivalent 1.3 % Chlorbaryum enthielt.

Ein anderer Versuch bestand darin, daß chlorfreies schwefelsaures Baryum aus Barytlösung mit Schwefelsäure niedergeschlagen und durch geeignete Behandlung im grobkörnigen Zustande erhalten wurde. Dann wurde der Niederschlag während fünf Minuten mit Chlorbaryum-Lösung ($v = 1$ L) geschüttelt. Erst beim siebenten Auswaschen war das Waschwasser chlorfrei und der Niederschlag enthielt auch keine Spur Chlor mehr. Das Auswaschen des Niederschlages, der okkludiertes Chlorbaryum enthält, unterscheidet sich also nicht merklich vom Auswaschen des chlorfreien. Deswegen schlossen wir, daß kein merklicher Verlust an Chlor stattfindet bei unserem Verfahren, den Niederschlag auszuwaschen. Die Mutterlauge sowie alles adsorbiertes Chlorbarium wird aber vollständig aus dem Niederschlag entfernt.

Eine Schwefelsäurelösung ($v = 10$ L.) wurde aufs sorgfältigste hergestellt und genau 20 ccm dieser Lösung wurden bei jedem Versuch angewendet. Man setzt diese Schwefelsäure-Lösung sehr langsam der Chlorbaryum-Lösung hinzu und gleichzeitig eine andere „korrigierende“, Lösung, um die Konzentration des Chlorbaryums konstant zu erhalten.

Der Versuch wird in einer breithalsigen Jenaerflasche ausgeführt, welche auf einem Wasserbad bei 100° C erwärmt ist. Der Inhalt dieser Flasche wird mit einem mittelst Motors getriebenen Rührwerk umgerührt.

Man setzt die H_2SO_4 -Lösungen ($v = 10$ L. bei allen Versuchen) langsam den $BaCl_2$ -Lösungen hinzu, damit das schwefelsaure Baryum in Gegenwart einer bestimmten konstant erhaltenen Konzentration von Chlorbaryum entsteht, während die H_2SO_4 -Konzentration sehr klein bleibt, gerade in dem Punkte, wo der Niederschlag sich

bildet. Um die Konzentration des Chlorbaryums immer konstant zu erhalten, fügt man gleichzeitig mit der Schwefelsäure, aber auf der entgegengesetzten Seite der Jenaerflasche die korrigierende Lösung hinzu, die Chlorbaryum nebst Baryt enthält, falls man $\text{HCl-Konzentration} = 0$, oder Chlorbaryum nebst Salzsäure, wenn man eine konstante Konzentration von Chlorbaryum und Salzsäure wünscht. Zur Zeit des Entstehens des Niederschlages, sowie nachher, wird das System kräftig umgerührt.

Nun wird der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen, wie oben angegeben, und, ohne zu trocknen, in den Chlorbestimmungsapparat eingebracht.

Wir fanden alsbald, daß der Chlorgehalt des Niederschlages von der Dauer des Umrührens, nachdem der Niederschlag schon gebildet wurde, abhängt.

Bei den folgenden Versuchen wurden jedesmal 20 ccm H_2SO_4 -Lösung zu BaCl_2 -Lösung ($v = 4$ L.) hinzugesetzt und während verschiedener Zeiten war das ganze System umgerührt.¹ Die nachstehende Tabelle erläutert die Versuchsergebnisse.

Dauer des Umrührens:	Mole Chlor (Cl_2) in 100 Mole Schwefelsäure:
11 Stunden	(a) 1.38 (b) 1.32
52 „	(a) 1.14 (b) 1.17
160 „	(a) 1.06 (b) 1.07

Diese Resultate geben ein gewisses Zeitelement zu erkennen, indem der Chlorgehalt des Niederschlages sich mit der Dauer des Umrührens vermindert. Nun ist der BaSO_4 -Niederschlag im Moment des Entstehens sehr feinkörnig, wird aber in Berührung mit der Lösung grobkörnig.² Die Änderung im Chlorgehalt des Niederschlages verläuft dieser Änderung in der Gröfse der Partikelchen

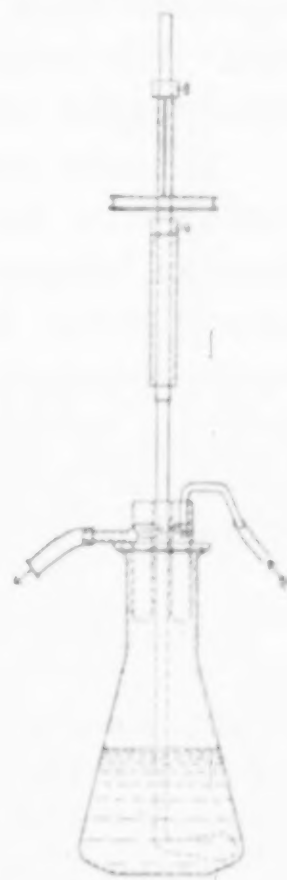


Fig. 3.

¹ Wir haben kleine Wasserkühler (siehe Fig. 3) im Halse der Jenaerflasche angebracht, um eine Verminderung der Konzentration durch Verdunstung während des Umrührens zu vermeiden. Der Rührer geht durch die Mitte des Wasserkühlers.

² HULETT, *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 385.
Z. anorg. Chem. Bd. 40.

parallel. Je konzentrierter die Chlorbaryumlösung, um so langsamer erreichen die Partikelchen ihre maximale Gröfse während des Umrührens. Bei diesen Lösungen hat es länger gedauert, bis der minimale Chlorgehalt erreicht ist. In Gegenwart von Salzsäure wachsen sie aber schneller bis zur maximalen Gröfse,¹ und der minimale Chlorgehalt wird in diesem Fall eher erreicht als im vorigen Fall.

Die grobkörnigen niedergeschlagenen Partikelchen haben eine viel kleinere Gesamtoberfläche als die feinkörnigen. Nun merkt man, daß die Verminderung des Chlorgehaltes auch der Verminderung der Gesamtoberfläche parallel geht. Aber unsere Versuche in bezug auf das Auswaschen des Niederschlages führen zu der Meinung, daß der Prozent Chlorgehalt nicht eine Funktion der Oberfläche des Niederschlages ist. Wir werden später auf diesen Punkt zurückkommen.

Wir haben die Lösungen immer so lange umgerührt, bis der Niederschlag grobkörnig geworden war, was von der Dauer des Absetzens leicht zu ersehen ist, wenn der Motor einmal abgestellt wird. Wir nehmen nun an, daß dann der Niederschlag fast im Gleichgewicht mit der Lösung steht.

Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Einfluß von verschiedenen Konzentrationen des Chlorbaryums ins klare zu bringen. Bei dieser Versuchsreihe enthält die korrigierende Lösung immer Baryt nebst Chlorbaryum, damit die BaCl_2 -Konzentration konstant, und die HCl -Konzentration gleich Null wird. Jedesmal wurden 20 ccm Schwefelsäurelösung ($v = 10$ L.), den verschiedenen Chlorbaryumlösungen hinzugesetzt und das Ganze wurde während verschiedenen Zeiten umgerührt. Es ergibt sich folgendes:

Konzentration	Dauer des Umrührens	Mole Cl_2 in 100 Mole BaSO_4	Prozent Chlor im Niederschl.
BaCl_2 ($v = 1$ L.)	240 Stunden	(a) 2.10	0.64
BaCl_2 ($v = 1$ L.)	240 „	(b) 2.21	0.67
BaCl_2 ($v = 2$ L.)	140 „	(a) 1.47	0.46
BaCl_2 ($v = 2$ L.)	140 „	(b) 1.54	0.48
BaCl_2 ($v = 4$ L.)	160 „	(a) 1.06	0.32
BaCl_2 ($v = 4$ L.)	160 „	(b) 1.07	0.33
BaCl_2 ($v = 8$ L.)	120 „	(a) 0.853	0.25
BaCl_2 ($v = 8$ L.)	120 „	(b) 0.870	0.265

¹ Vergl. MARR, *Amer. Journ. Sci.* 41 (1891), 288.

Bei vielen anderen Versuchen wurden genau die obigen Konzentrationen angewendet; nur war die Dauer des Umrührens kürzer, aber alle diese zeigen auch das „Zeitelement“.

Aus der angegebenen Versuchsreihe geht nun klar hervor, daß es keine direkte Proportionalität zwischen BaCl_2 -Konzentration und der Menge des im Niederschlag enthaltenen Chlors gibt.

Es war immer schwierig, bei verdünnten Lösungen irgend ein Resultat zu wiederholen. Die Versuche mit Chlorbaryum

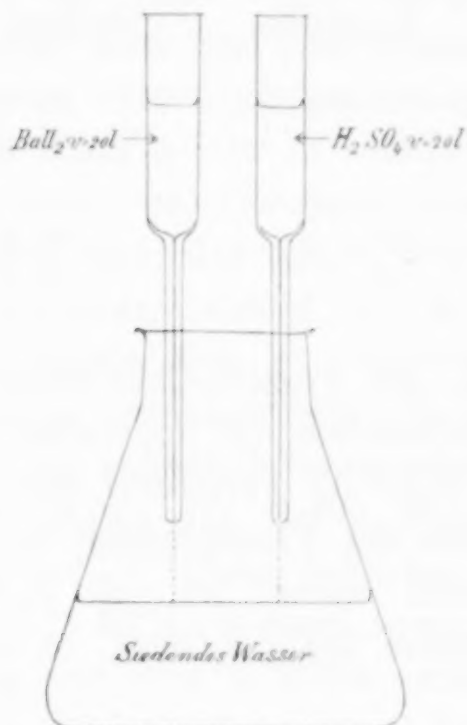


Fig. 4.

($v = 16$ L.) ergeben z. B. eine Schwankung von 0.16 bis 0.35% Chlor im Niederschlag. Bei diesen und auch bei den verdünnteren Lösungen vermindert sich der Prozent-Chlorgehalt gar nicht der Verdünnung proportional. Folgender Versuch wurde auch ausgeführt. Auf der einen Seite einer 250 ccm kochendes Wasser enthaltenden Flasche wurden 20 ccm H_2SO_4 ($v = 10$ L.), auf der entgegengesetzten Seite 20 ccm BaCl_2 ($v = 10$ L.) langsam hineingelassen. Dazu benutzten wir Tropfröhre¹ (siehe Figur 4), welche 45 Minuten brauchten, um 20 ccm abzuliefern. Die Konzentrationen des eingebrachten BaCl_2 und H_2SO_4 werden unter diesen Umständen niemals das Löslichkeitsprodukt von BaSO_4 sehr übersteigen, etwa

¹ Solche Tropfröhren, welche zu gleicher Zeit dieselbe Menge von wässrigen Lösungen abliefern, sind leicht zu konstruieren aus gewöhnlichen Probierröhren mit kapillaren Ansätzen. Die Lösungen fließen sehr gleichmäßig von den Röhren ab und beliebig langsam durch geeignete Wahl der Kapillare.

$v = 10.000$ L. Der BaSO_4 -Niederschlag war nun schön kristallisiert, sah wie Sand aus, enthielt aber 0.03% Chlor.

Jetzt wollten wir den Einfluß von Salzsäure auf den Chlorgehalt des BaSO_4 -Niederschlages studieren. Bei diesen Versuchen wurden 20 ccm Schwefelsäure zu einer Lösung hinzugesetzt, die Chlorbaryum nebst Salzsäure enthält, um die Konzentration von Chlorbaryum und von Salzsäure konstant zu erhalten.

Konzentration	Dauer des Umrührens	Mole Cl_2 in 100 Mole BaSO_4	Prozent Cl_2 im Niederschlag
BaCl_2 ($v = 4$ L.)	50 Stunden	(a) 0.487	0.15
HCl ($v = 2$ L.)	50 „	(b) 0.514	0.16
BaCl_2 ($v = 4$ L.)	112 „	(a) 0.63	0.19
HCl ($v = 4$ L.)	112 „	(b) 0.72	0.22

Man merkt, daß der Prozent-Chlorgehalt des Niederschlages sich mit der HCl -Konzentration, bei konstanter BaCl_2 -Konzentration, vermehrt, und zwar nicht im Verhältnis der HCl -Konzentrationen. Weiter merkt man, daß der Prozentgehalt an Chlor bei Gegenwart von Salzsäure bedeutend kleiner ist, als in den Fällen, wo der Niederschlag aus neutraler BaCl_2 -Lösung, ($v = 4$ L.) vergl. S. 202, gebildet worden ist.

RICHARDS und PARKER¹ haben das umgekehrte gefunden, nämlich, daß Salzsäure den Chlorgehalt des Niederschlages vermindert. Sie setzten aber Salzsäure der Schwefelsäure hinzu und bestimmten das Chlor im geglühten Niederschlag. Es ist also nicht nötig, anzunehmen, daß unsere Resultate gegen jene von RICHARDS und PARKER deuten. Sie zeigen wohl, daß der Einfluß von Salzsäure sehr kompliziert ist. Wir beabsichtigen den Einfluß von Salzsäure auf das im niedergeschlagenen schwefelsauren Baryum vorhandene Chlor später zu studieren.

Erst jetzt haben wir eine wichtige Tatsache entdeckt, welche, soweit wir wissen, bisher nicht beobachtet worden ist. Beim Trocknen bleibt das Gewicht des BaSO_4 -Niederschlages unterhalb 300°C ganz unverändert. Sobald aber die Temperatur etwa 325°C . übersteigt, findet eine merkliche Abnahme im Gewicht statt, welche dauert, bis etwa 600°C . erreicht sind. Von dieser letzten Temperatur an bleibt dann das Gewicht ganz konstant.

¹ *Proc. Amer. Acad. Sci.* 31 (1896), 74.

Erhitzt man den BaSO_4 -Niederschlag in einem engen Röhrchen, so gibt er eine farblose Flüssigkeit ab, welche sauer reagiert und mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag bildet, aber keinen mit Chlorbaryum. Der BaSO_4 -Niederschlag verliert also Salzsäure und Wasser zwischen etwa 300°C . und Rotglühhitze. In dem geglühten BaSO_4 -Niederschlag bleibt aber immer noch Chlor bestehen. Der Verlust an Chlor, welches als Salzsäure entwichen ist, stellt sich immer viel gröfser dar, als die Menge des zurückgehaltenen Chlors. Wir haben bis jetzt keine stöchiometrische Beziehung zwischen diesem „fixen“ und dem „flüchtigen“ Chlor finden können.

Folgende Versuche wurden zunächst angestellt, um diese eben besprochene Tatsache noch weiter zu erläutern. 100 ccm Schwefelsäure ($v = 10 \text{ L.}$) wurden sehr langsam einer Chlorbaryumlösung ($v = 4 \text{ L.}$) hinzugesetzt und das ganze wurde 108 Stunden umgerührt. Eine korrigierende Lösung wurde nicht hinzugetan, der BaSO_4 -Niederschlag bildete sich in Gegenwart von Chlorbaryum und einer sich immer vermehrenden Menge Salzsäure. Dann wurde der Niederschlag gründlich ausgewaschen und bei 140°C . getrocknet. In 100 Molen des BaSO_4 -Niederschlages haben wir 0.81 Mole Cl_2 , also 0.25 % Chlor gefunden. Beim Glühen verlor der Niederschlag noch 1.36 % Wasser, sowie 0.20 % Chlor, da der geglühte Niederschlag nur 0.05 % Chlor enthielt.

Jetzt haben wir Schwefelsäure einer kochenden Chlorbaryumlösung ($v = 4 \text{ L.}$) sehr langsam hinzugesetzt und gleichzeitig eine korrigierende Lösung, die Chlorbaryum nebst Baryt enthielt, zusetzen, um die Lösung, worin der Niederschlag sich bildete, immer ein bischen alkalisch zu halten. In diesem Falle enthielten 100 Mole des BaSO_4 -Niederschlages 0.63 Mole Salzsäure, 7.8 Mole Wasser, 0.21 Mole vom fixen Chlor; d. h. 0.096 % flüchtiges Chlor, 0.062 % fixes Chlor und 0.60 % Wasser. Der BaSO_4 -Niederschlag aus neutraler oder sogar alkalischer Lösung gibt also Salzsäure und Wasser beim Glühen ab.

Bei noch einem weiteren Versuch wurde Chlorbaryum der schwefelsauren Lösung bei 25°C . zugesetzt und 21 Tage umgerührt, also das umgekehrte von allen vorigen Versuchen. Jetzt wurden in 100 Molen BaSO_4 -Niederschlag 1.67 Mole Salzsäure, 3.6 Mole Wasser, 0.18 Mole Chlor gefunden; also 0.25 % Chlor als Salzsäure, 0.28 % Wasser und 0.054 % vom fixen Chlor.

Wie aus den verschiedenen Versuchsbedingungen zu erwarten ist, stimmen die Mengen vom fixen und flüchtigen Chlor unterein-

ander bei den drei Versuchen nicht überein. Sie zeigen aber ganz klar, daß der BaSO_4 -Niederschlag immer flüchtiges sowie fixes Chlor enthält, wie auch die Schwefelsäure- und Chlorbaryumlösungen zusammengebracht seien. Der gut ausgewaschene Niederschlag gibt dementsprechend Salzsäure beim Glühen ab, obwohl er aus alkalischer Lösung gebildet wird, worin HCl -Konzentration = 0 ist.

Es entsteht nun die Frage: Ist dieser Niederschlag, welcher Chlor als Salzsäure beim Glühen abgegeben hat, neutral?

Wenn eine bekannte Menge SO_4^{--} mit Chlorbaryum bestimmt wird, so wiegt, wie jedermann weiß, das geglühte BaSO_4 mehr als zu erwarten ist. Bei seiner Untersuchung des Atomgewichtes von Kupfer hat RICHARDS¹ das SO_4^{--} in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu messen gesucht, indem er mit Chlorbaryum das SO_4^{--} als schwefelsaures Baryum niederschlagen hat und das „okkludierte“ Chlorbaryum in Rechnung gebracht auf die Weise, daß er das Chlor im geglühten Niederschlag bestimmte. Der aus 3.1902 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erhaltene BaSO_4 -Niederschlag hat nach dem Glühen 2.9967 g gewogen, in welchem 0.23 % Chlor, d. h. 0.0206 g Chlorbaryum gefunden wurde. Es blieb also nur 2.9761 g schwefelsaures Baryum, während die berechnete Menge 2.9828 g beträgt. Da das schwefelsaure Baryum sowie das Chlorsilber im Waschwasser nicht bestimmt wurde, so ist die Übereinstimmung genügend. Eine spätere Untersuchung von RICHARDS und PARKER über die Okklusion des Chlorbaryums vom schwefelsauren Baryum² führt zu dem Schluß, „that this error due to occlusion may be corrected with great exactness by determining the amount of chlorine held by the precipitate and subtracting the corresponding amount of baryum chloride from the total weight of the precipitate“.

Obwohl dieser von RICHARDS und PARKER aus seinen Versuchsergebnissen gezogene Schluß gerechtfertigt ist, schien es uns doch ratsam, noch weitere Beweise aufzusuchen. Zunächst haben wir schwefelsaures Baryum hergestellt, wie RICHARDS angibt: wir setzten also Chlorbaryum einer kochenden, mit Salzsäure stark angesäuerten Kupfersulfatlösung hinzu. Der sorgfältig ausgewaschene und bei 140° C. getrocknete Niederschlag enthielt 0.51 % Chlor. Beim Erhitzen bis etwa 650° C. nahm das Gewicht um 1.15 % ab. Es blieb nur 0.26 % Chlor zugegen, und beim Glühen in einem

¹ *Proc. Amer. Acad. Sci.* 26 (1891), 258. — *Z. anorg. Chem.* 1, 150. 187.

² *Proc. Amer. Acad. Sci.* 31 (1896), 77.

Strom reiner Luft fand noch eine weitere Abnahme des Chlors statt. Der Rückstand zeigte sich nun gegen Phenolphthaleinlösung etwas alkalisch. Es schien als ob der Niederschlag beim starken Glühen in einem Luftstrom etwas fixes Chlor verloren hätte.

Nun haben wir Versuche ausführen wollen, um den Gewichtsverlust bei verschiedenen Temperaturen kennen zu lernen. Zum Kontrollversuch stellten wir chlorfreies schwefelsaures Baryum dar auf die Weise, daß gleichzeitig Schwefelsäure- ($v = 10$ L.) und Barytlösung ($v = 10$ L.), sehr langsam in kochendes Wasser eingelassen wurden. Dabei war immer Schwefelsäure im kleinen Überschuß zugegen und Kohlensäure wurde fern gehalten.

Außerdem haben wir kristallinisches¹ schwefelsaures Baryum präpariert, welches ausgewaschen und während mehrerer Tage unter Wasser stehen gelassen wurde.

Diese Kriställchen wurden dann bei 150° C. getrocknet. Sie enthielten 0.22 % Chlor.

Wir breiteten 2.3845 g der Diffusionskristalle in einer kleinen Platinschale aus und in einer zweiten gleichen Platinschale 1.9396 g des chlortfreien schwefelsauren Baryums. Die zwei Proben wurden nun gleichartig in einem elektrischen Ofen erhitzt, dessen Heizraum 6.5 cm breit und 30 cm tief war. Die Schalen werden mit Platindrähten mitten im Heizraum aufgehängt. Um die Temperatur des Heizraums zu messen, benutzten wir ein von der Reichsanstalt geprüftes Thermoelement, dessen E.M.K. durch Kompensation bis auf ± 0.000005 Volt bestimmt wurde. Mittels eines großen Rheostaten konnten wir irgend eine Temperatur bis auf 1200° C. innerhalb einiger Grade beliebig lang einhalten. Während des Erhitzens wird immer ein langsamer Strom CO_2 -freier Luft durch den Heizraum geführt. Folgende Tabelle gibt diese Versuchsergebnisse an.

¹ Dieses Präparat war auf folgende Weise hergestellt. Auf der einen Seite einer sehr großen 60 cm breiten Kristallisierschale wird eine kleine, gesättigte Chlorbaryumlösung enthaltende Schale, auf der anderen eine gleiche, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte, Schale eingesetzt. Diese zwei kleinen Schalen stehen in zwei größeren aber niedrigen Schalen. Nun gießt man Wasser sehr langsam in die große Schale hinein, bis die kleineren mit Wasser eben aufgedeckt sind. Als Schutz gegen Staub aus der Luft dienen große Glasplatten: Bei dem langsamen Diffundieren von den Chlorbaryum- und Schwefelsäurelösungen ineinander, entstehen kleine aber ganz klare federartige Kriställchen von schwefelsaurem Baryum, welche eine bedeutende Menge Chlor enthalten.

Reines BaSO ₄		Temperatur °	Dauer des Erhitzens in Stunden	Diffusionskristalle	
Gewicht in g	Verlust v. 1 g			Gewicht in g	Verlust v. 1 g
1.9396		150	12	2.3845	
1.9372	0.00124	310	2½	2.3679	0.00700
1.9365	0.00036	370	13	2.3529	0.00640
				Probe ausgenommen	
1.9366	—	430	4½	1.8937	
1.9359	0.00036	510	12	1.8942	0.00080
				1.8895	0.00248
				Probe ausgenommen	
1.9355	—	565	2½	1.4487	
1.9353	—	650	2½	1.4473	0.00055
1.9356	—	650	12	1.4463	0.00069
				1.4461	—
Probe ausgenommen				Probe ausgenommen	
1.8038		785	2	1.0093	
1.8039	—	800	2	1.0093	—
1.8035	0.00022	944	2	0.0089	0.00040
1.8033	0.00011	900	3	0.0089	—
1.8032	0.00014	957	3	0.0085	0.00040

Aus obiger Tabelle ersieht man, daß reines chlorfreies schwefelsaures Baryum, welches zum konstanten Gewicht bei 140° C. getrocknet ist, immer noch Wasser enthält, da das Gewicht bis zu 500° C. immer abnahm. Von 500° C. an bleibt es dann konstant. Die kleinen Gewichtsänderungen, die man bei 944° C. bemerkt, hängen nicht von einer Zersetzung des schwefelsauren Baryums ab, wie wir später zeigen werden.

Die Diffusionskristalle zeigen aber ein ganz anderes Verhalten. Ein merklicher Gewichtsverlust läßt sich bis etwa 650° C. erkennen, welcher sich aus 0.18 % Chlor, das als Salzsäure entwichen ist, und 1.13 % Wasser aus der Differenz zusammensetzt. Das Gewicht bleibt bei 650° C. ganz konstant, und der Rückstand reagiert gar nicht alkalisch, wenn er angefeuchtet und mit Phenolphthaleinlösung geprüft wird. Er enthält 0.14 % Chlor.

Zwischen 650 und 900° C. findet kein Gewichtsverlust statt: also der Chlorgehalt bleibt unverändert, aber von 900° C. an, wenn in CO₂-freier Luft erhitzt, nimmt das Gewicht ab. Etwas

fixes Chlor entweicht, und der Rückstand reagiert dann gegen Phenolphthaleinlösung alkalisch. Nach 5 Stunden bei 950°C . war nur 0.05 % Chlor im Rückstand geblieben und nach weiteren 3 Stunden bei 1050°C . und nach weiteren 2 Stunden bei 1100°C . war nur noch 0.01 % Chlor übrig. Das niedergeschlagene BaSO_4 verhält sich beim Erhitzen diesem kristallinen ganz ähnlich.

Aus diesen Resultaten mit den Diffusionskristallen schließt man, daß der BaSO_4 -Niederschlag zwischen 300°C . und 650°C . seinen ganzen Gehalt an Wasser und flüchtiges Chlor (Salzsäure) verliert. Von 650°C . an bis 900°C . besteht der Rückstand aus schwefelsaurem Baryum und Chlorbaryum, da er immer noch Chlor enthält und auch neutral reagiert. Von 900°C . an findet eine weitere Abnahme an Chlor statt und der Rückstand reagiert jetzt alkalisch. Wir haben nun beobachtet, daß reines schwefelsaures Baryum, welches in CO_2 -freier Luft erhitzt wird, erst bei 1100°C . eine merkliche Abnahme im Gewicht erfährt. Nach 4 Stunden bei 1125°C . und weiteren $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 1230°C . betrug der Verlust 1.3 mg per Gramm und der Rückstand hat dann alkalisch reagiert. Nebenbei finden wir, daß die Plattingefäße, die in einem Luftstrom bei 1000°C . erhitzt werden, einen Gewichtsverlust erleiden. Eine Platinschale, die zuerst 9.637 g gewogen hat, verlor nach 4 Stunden bei 1125°C . 1.4 mg. Wir haben bei den obigen Versuchen über 1100°C . beobachtet, daß eine metallische Schicht sich auf dem Porzellandeckel des elektrischen Ofens bildete, welche sich als Platin erweist. Wir gedenken später weitere Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

Um noch weitere Beweise der Neutralität des zwischen 650°C . und 900°C . geglühten Niederschlages zu bekommen, stellten wir eine Schwefelsäurelösung aus sorgfältig gereinigten Ausgangsstoffen her, welche gegen Bernsteinsäure geprüft wurde, sowie auch gegen kohlen-saures Natrium, das aus Natrium in einem silbernen Gefäß präpariert wurde. Bei 23.5°C . hatte diese Schwefelsäurelösung die Verdünnung $v = 9.944 \pm 1 \text{ L.}$, welche die Grenzen der Einstellungsgenauigkeit mit den obigen Reagentien darstellt.

Von dieser schwefelsauren Lösung bei 23.5°C . wurden 50 ccm einem Gemisch von Chlorbaryum ($v = 2 \text{ L.}$) und Salzsäure ($v = 0.2 \text{ L.}$) zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde dann sorgfältig ausgewaschen und das schwefelsaure Baryum aus dem Waschwasser wiedergewonnen.

Der so erhaltene Niederschlag wurde nun bei etwa 700°C .

geglüht und hatte dann das Gewicht 1.1884 g. Er enthielt 3.96 mg Chlor, entsprechend 11.63 mg Chlorbaryum. Es ergibt sich also 1.1768 g schwefelsaures Baryum, während die berechnete Menge 1.1740 g beträgt.

Wir betrachten die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten Gewicht als befriedigend, da sich sämtliche Fehler der sehr kleinen Differenz 11.63 mg hinzusetzen. Wir dachten nun, daß Chlorbaryum sich als sehr geeignet zur Basis für weitere Versuche erweisen würde. Das chemische, reine Chlorbaryum wurde umkristallisiert,¹ in einem Platingefäß geschmolzen, dann wieder aufgelöst, durch Asbest filtriert, aus dieser Lösung mittels Alkohols ausgeschieden, noch einmal in Leitfähigkeitswasser aufgelöst und wieder aus dieser Lösung umkristallisiert. Dabei wurden immer gut ausgedämpfte Jenaer Flaschen benutzt. Das fein kristallinische Präparat wurde jetzt zu konstantem Gewicht über teilweise entwässertes $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ getrocknet und dann in Glasröhren zwecks Aufbewahrung eingeschmolzen. Aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen, bei welchen das Salz zuletzt in einem mit trockenen Salzsäuredämpfen erfüllten Raum erhitzt wurde, ergab sich der Wassergehalt zu 14.780 % (auf dem luftleeren Raum reduziert). 2.5185 g dieses 14.780 % Wasser enthaltenden Salzes, entsprechend 2.4054 g BaSO_4 , wurden mit überschüssiger Schwefelsäure niedergeschlagen und der Niederschlag wurde bei 700° C. geglüht bis zum konstanten Gewicht 2.3984 g. Wir haben also ein um 7 mg zu kleines Gewicht bekommen, welches 57.9 mg Chlorbaryum im Niederschlag entspricht. Aus der Analyse finden wir nun 19.1 mg Chlor, entsprechend 56.3 mg Chlorbaryum.

Bei noch einem zweiten Versuch haben wir 2.1568 g Chlorbaryum, entsprechend 2.4039 g BaSO_4 auf gleiche Weise niedergeschlagen. Der bei 700° C. geglühte Niederschlag hat 2.3982 g gewogen, also 5.7 g zu wenig. Dieser Unterschied entspricht 47.2 mg Chlorbaryum. Der Chlorgehalt des Niederschlages beträgt 19.3 mg Chlor, 57.2 mg BaCl_2 .

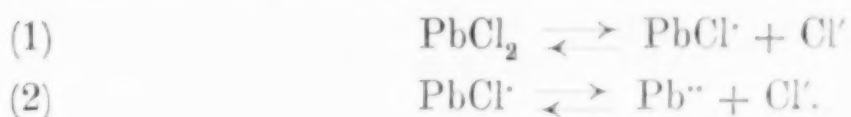
Wir haben bei diesen Versuchen die größte Sorgfalt angewendet, — so z. B. bei allen Operationen entweder Platingefäße oder Jenaer Glasgefäße benutzt, immer das schwefelsaure Barium im Waschwasser wieder gewonnen, die Gewichte auf dem luftleeren Raum reduziert, — da irgend ein Fehler bei einer Operation im

¹ Vergl. RICHARDS, *Z. anorg. Chem.* 6 (1894), 95.

Endresultat viel vergrößert zum Vorschein kommt. Daher betrachten wir die Resultate als befriedigend. Aus den Resultaten glauben wir gezeigt zu haben, daß der bei 700° C. geglühte BaSO₄-Niederschlag nur schwefelsaures Baryum und Chlorbaryum enthält. Zieht man nun unsere oben angeführten Versuche mit Phenolphthalein in bezug auf alkalische Reaktion in Betracht, so scheint es sicher zu sein, daß zwischen 650° C. und etwa 900° C. der BaSO₄-Niederschlag neutral ist und das Übergewicht über BaSO₄ von Chlorbaryum herrührt. Der BaSO₄-Niederschlag fängt bei etwa 900° C. an eine merkliche Menge Chlor zu verlieren und wird nun alkalisch.

Eine Erklärung der obigen Resultate.

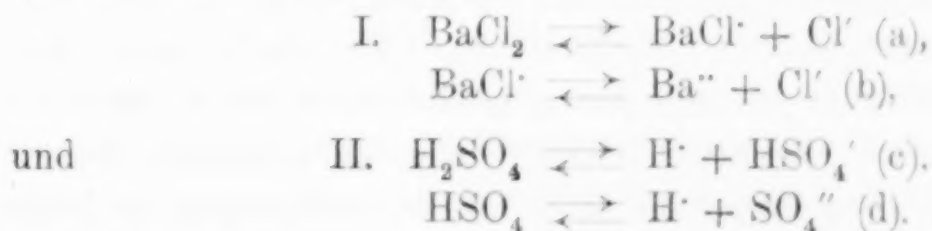
Einige wichtige Beiträge unserer Kenntnisse der Stufenweisedissoziation von Verbindungen des Typus MX₂ sind neulich veröffentlicht worden. C. L. v. ENDE¹ stellt z. B. die Dissoziation des Chlorbleis folgendermassen dar:



Die Dissoziation tritt zwar stärker in der ersten Stufe als in der zweiten hervor. Bei der gesättigten wässrigen Lösung, die 38.8 Millimole Salz im Liter enthält, erfolgt die Dissoziation zu 50.1 % Pb⁺⁺ und 43.7 % PbCl⁺.

Bei seinen Untersuchungen über die Dissoziation der Merkurihaloide findet MORSE,² daß der unverbundene Teil des Merkurihaloids, falls das Haloidsalz in Merkurinitratlösung aufgelöst ist, das Kation HgX⁺ bis zu ziemlich starken Konzentrationen bildet, wo X = Cl, Br, resp. J. Diese HgX⁺-Konzentration wird von der Größenordnung der gesamten Hg⁺⁺-Ionen Konzentration geschätzt.

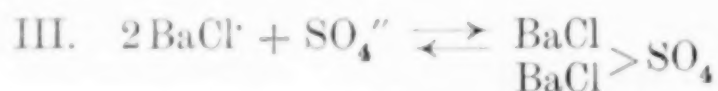
Betrachtet man nun die stufenweise Dissoziation von Chlorbaryum und Schwefelsäure, so hat man zunächst:



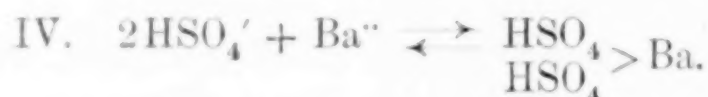
¹ Z. anorg. Chem. 21 (1899), 29.

² Zeitschr. phys. Chem. 41 (1902), 709.

Es ist wohl wahrscheinlich, daß bedeutende Konzentrationen von BaCl und HSO_4' in den Lösungen bestehen. Wenn aber Lösungen von Chlorbaryum und Schwefelsäure zusammengebracht sind, so würde sich etwas BaCl.HSO_4 bilden können. Ba^{++} - und SO_4^{--} -Ionen werden natürlich bis zum Löslichkeitsprodukt von BaSO_4 aus der Lösung verschwinden. Wenn aber BaCl.HSO_4 zugegen ist, würde, falls es mit dem BaSO_4 isomorph ist oder mit diesem eine feste Lösung bilden könnte, der Niederschlag aus den beiden Salzen bestehen. Die Entfernung von Ba^{++} - resp. SO_4^{--} -Ionen würde wohl eine entsprechende Verminderung der BaCl - resp. HSO_4' -Ionen mit sich bringen. Aber es könnte doch etwas BaCl.HSO_4 vom Niederschlag mitgerissen werden. Beim Glühen würde dann der Niederschlag (BaSO_4 ; BaCl.HSO_4) Salzsäure abgeben und der Rückstand aus neutralem BaSO_4 bestehen. Man muß aber auch die andere Möglichkeiten ins Auge fassen. Nämlich:



und



Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß Chlorbaryum im BaSO_4 -Niederschlag zugegen sein kann, da Chlorbaryum in demselben Kristallsystem mit schwefelsaurem Baryum vorkommt.

Das Salz $\frac{\text{BaCl}}{\text{BaCl}} > \text{SO}_4$ würde allein nicht im stande sein, Salzsäure abzugeben, und Schwefelsäure, welche sich aus $\frac{\text{HSO}_4}{\text{HSO}_4} > \text{Ba}$ bilden könnte, haben wir niemals konstatiert. Die beiden Salzpaare $\frac{\text{BaCl}}{\text{BaCl}} > \text{SO}_4$ und $\frac{\text{HSO}_4}{\text{HSO}_4} > \text{Ba}$ würden aber zusammen Salzsäure bilden können, und in dem Falle würde neutrales BaSO_4 übrig bleiben.

Wir haben nicht gesucht, Aufschluß über die Anwesenheit von Wasser in der festen Phase zu geben. Das chlorfreie BaSO_4 enthält wohl weniger Wasser als der von Chlorbaryum resp. Schwefelsäurelösungen ausgeschiedene Niederschlag. Es kann sein, daß einer oder sogar mehrere von den oben angeführten Salzen hydratisiert sind. Daß wir keine stöchiometrische Beziehung zwischen Wasser und dem gesamten Chlor finden konnten, spricht nicht gegen die letzte Auffassung.

Es gibt auch die Möglichkeit einer chemischen Reaktion zwischen Wasser und Chlorbaryum, welche Salzsäure frei machen würde. Der

Rückstand wird in diesem Fall aber alkalisch reagieren. RICHARDS¹ hat aber gezeigt, daß der geglühte BaSO_4 -Niederschlag nur aus schwefelsaurem Baryum und Chlorbaryum besteht. Unsere oben angeführten Versuche in bezug auf diesen wichtigen Punkt lassen nun keinen Zweifel mehr bestehen, daß der geglühte Niederschlag, welcher Salzsäure und Wasser verloren hat, neutral ist und sich aus schwefelsaurem Baryum und Chlorbaryum zusammensetzt, aber mit der Einschränkung, daß die Temperatur etwa 900°C . nicht übersteigt.

Unsere Versuche zeigen weiter, daß der BaSO_4 -Niederschlag die Salzsäure als solche nicht mit sich zum Boden führt. Wenn BaSO_4 aus einer Chlorbaryumlösung niedergeschlagen wird, welche immer ein bißchen alkalisch mit Barytlösung erhalten wurde, so enthält der unter diesen Bedingungen ausgeschiedene Niederschlag immer flüchtiges sowie auch fixes Chlor.

Es schien uns, daß weitere Beweise zunächst aus dem Verhalten einer Chlorbaryumlösung gegen den reinen chlorfreien BaSO_4 -Niederschlag zu entnehmen wären. Werden nämlich die Substanzen, welche Salzsäure abgeben, vom chlorfreien festen schwefelsauren Baryum aus Chlorbaryumlösung aufgenommen?

Verdünnte Lösungen von Baryt und Schwefelsäure wurden bei 100°C . sehr langsam zusammengebracht und zwei Tage lang rotiert, bis der Niederschlag grobkörnig geworden war. Dann wurde dieser chlorfreie BaSO_4 -Niederschlag in Chlorbaryumlösung ($v = 1 \text{ L.}$), hineingebracht und 20 Tage bei 100°C . weiter rotiert. Die ausgewaschene und bei 140°C . getrocknete feste Phase enthielt jetzt kaum eine Spur Chlor.

Aus diesem Versuch ersieht man, daß reines schwefelsaures Baryum, nachdem es grobkörnig geworden ist, die Substanzen welche das fixe sowie flüchtige Chlor liefern, nicht aufnimmt. Wir haben diesen Versuch wiederholt und immer denselben Ausgang bekommen. Wir halten den Versuch für einen Beweis, daß die beobachteten Phänomene nicht von Oberflächenadsorption herrühren, und weiter, daß unsere Methode, den Niederschlag auszuwaschen, befriedigend ist.

Bei noch einem anderen Versuch war chlorfreies schwefelsaures Baryum hergestellt und sogleich, wenn es immer noch feinkörnig war, in eine Chlorbaryumlösung hineingebracht. Das System wurde während 20 Tage bei 100°C . rotiert. Der sorgfältig ausgewaschene

¹ RICHARDS, l. c.

und bei 140° C. getrocknete Niederschlag enthielt jetzt 1.45 Mole Chlor zu 100 Mole schwefelsaures Baryum, also 0.22 % Chlor. Eine andere Probe, welche 10 Tage bei 100° C. rotiert, dann gut ausgewaschen und bei 140° C. getrocknet wurde, ergab 0.135 % Chlor. Der bei 650° C. geglühte Rückstand enthielt 0.112 % Chlor und es fand kein weiterer Verlust bis 850° C. statt. Die bei den letzten zwei Versuchen erhaltenen Niederschläge haben daher einen viel kleinern Gehalt an flüchtigem Chlor im Verhältnis zum fixen, als der Niederschlag aus Chlorbaryumlösungen. Man wird wohl merken, daß unter diesen Versuchsbedingungen eine verschwindend kleine Konzentration des Ions HSO_4' vorhanden ist, welche von der Löslichkeit des schwefelsauren Baryums herrührt.

C. L. v. ENDE¹ hat bei seinen Versuchen gezeigt, daß die gesättigte Lösung von Chlorblei 43 % PbCl enthält. Wir haben nun schwefelsaures Blei aus einer gesättigten PbCl_2 -Lösung niederschlagen und wir finden dabei, daß der Niederschlag sowohl fixen wie flüchtigen Chlors in etwa demselben Verhältnis als der BaSO_4 -Niederschlag enthält.

Das Bedürfnis einer Entscheidung zwischen isomorphen Gemengen und festen Lösungen ist schon hervorgetreten. KÜSTER² glaubt, daß Diffusion allein in festen Lösungen möglich ist. Wenn aber die beigemengte Substanz am Bau eines isomorphen Kristalls teil nimmt, so ist seine Lage dadurch fixiert.

Es spricht sehr viel zu gunsten dieser Ansicht, daß Diffusion das wahre Kennzeichen einer festen Lösung ist. Die geologischen Wissenschaften bieten zwar viele Beweise gegen die Idee, daß Diffusion in den wahren isomorphen Kristallen stattfindet. Wenn isomorphe Gemengen sich aus Lösungen ausscheiden, so zeigen die Konzentrationen in den festen und flüssigen Phasen weder keine befriedigende Übereinstimmung noch Tendenz, dem Massenwirkungsgesetz Folge zu leisten, obwohl die elektrolytische Dissoziation mit berücksichtigt wird.³ J. M. JOHNSON u. a.⁴ haben gefunden, daß es sehr schwierig ist, Mischkristalle von derselben Zusammensetzung zu bekommen.

¹ C. L. v. ENDE, *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 29.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **17** (1896), 308.

³ FOCK, *Zeitschr. f. Kristall.* **28** (1897), 337.

⁴ J. M. JOHNSON, *Journ. Chem. Soc.* **35** (1879), 205. — MOHR, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 204. — STORTENBECKER, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 629. — FOOTE, *Am. Chem. Journ.* **26** (1902), 402.

Im Falle aber, daß Diffusion in der festen Phase stattfindet, stimmen diese Resultate untereinander überein. Sie leisten wohl dem NERNSTschen Verteilungsgesetz Folge, wie KÜSTER¹ bei seinen interessanten Untersuchungen über das gleichzeitige Fällen von AgCl und AgBr gezeigt hat. Seien diese beiden Haloidsalze aus einer Lösung zusammengefällt oder sei jedes einzeln gefällt und erst dann die Vermischung bewerkstelligt, es war immer dasselbe Endresultat nach wenigen Stunden erreicht. Seine Erfahrungen bekunden eine Übereinstimmung mit dem Verteilungsgesetz, also sicher eine feste Lösung. Unser Fall ist gerade das Gegenteil von diesem. Der während 20 Tage bei 100° C. rotierte, schon grobkörnig gewordene Niederschlag nahm keine meßbare Menge Chlor aus Chlorbaryumlösung auf. Wenn aber reines, feinkörniges schwefelsaures Baryum in Chlorbaryumlösung eingebracht wird und erst dann die Partikelchen den grobkörnigen Zustand annehmen, werden merkliche Mengen von Chlor aufgenommen.

Man hätte wohl glauben können, daß das Zeitelement, welches wir oben angeführt haben, auf eine mögliche Diffusion von Chlorbaryum aus der festen Phase deutet. Wir haben nun immer beobachtet, daß der feinkörnige BaSO₄-Niederschlag immer mehr Chlor enthält, als der schon grobkörnig gewordene. Wir glauben aber, daß diese Änderung im Chlorgehalt eine andere Ursache hat. Da die feinkörnigen Kristalle bedeutend löslicher sind als die grobkörnigen,² so werden sie aufgelöst, und die so entstandene übersättigte Lösung wird dann schwefelsaures Baryum auf die größeren Kristalle ausscheiden. Im allgemeinen wird die Zusammensetzung irgend eines Mischkristalles von den relativen Löslichkeiten seiner Bestandteile abhängen. Je löslicher das schwefelsaure Baryum, desto weniger schwefelsaures Baryum und desto mehr vom anderen Bestandteil finden sich im Mischkristalle. Wir würden demgemäß eine größere Menge von den beigemengten Substanzen in den feinkörnigeren Niederschlägen erwarten. Da aber die feinkörnigen Kristallchen sich auflösen und nachher auf den größeren Kristallen sich abscheiden, so sehen wir ein, wie der Chlorgehalt sich allmählich ändert, gemäß unsern oben mitgeteilten Beobachtungen. Deshalb stimmen unsere Beobachtungen über das Zeitelement mit der Idee, daß eine Diffusion im Mischkristalle nicht stattfindet, überein.

¹ Z. anorg. Chem. 19 (1899), 81.

² HULETT, Zeitschr. phys. Chem. 37 (1901), 400.

Wenn unsere Erklärung der Tatsachen die richtige ist, so rühren die Stoffe, welche mit dem schwefelsauren Baryum niedergeschlagen sind, von der Anwesenheit der zwei Ionen BaCl und HSO_4 her. Wir würden also reines schwefelsaures Baryum bekommen, wenn diese zwei Ionen abwesend wären. Diese Bedingungen sind getroffen, falls das Baryumsalz einer zweibasischen Säure mit dem schwefelsauren Salz eines zweiwertigen Metalls, etwa MgSO_4 , zusammen in eine Lösung gebracht sind. Wir hatten zur Hand etwas aus sehr reinen Materialien hergestelltes $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welches mehrmals umkristallisiert war.

Ausgewogene Mengen dieses Salzes wurden mit einem großen Überschufs von MgSO_4 -Lösung niedergeschlagen. Folgende Tabelle ergibt die Versuchsergebnisse.

$\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ausgewogen:	BaSO_4 gefunden:	BaSO_4 berechnet:
0.9876 g	0.4530 g	0.4534 g
1.2248 g	0.5619 g	0.5625 g
1.1066 g	0.5077 g	0.5083 g
2.0035 g	0.9199 g	0.9200 g
2.0921 g	0.9609 g	0.9607 g

Bei den letzten zwei Versuchen wurden die $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen in überschüssiger MgSO_4 -Lösung eingegossen und das BaSO_4 im Waschwasser wieder gewonnen und mitberechnet. Bei den ersten drei Versuchen waren aber die MgSO_4 -Lösungen der Ba-Salzlösung hinzugesetzt und nichts im Waschwasser berücksichtigt. Die Übereinstimmung der gefundenen mit den theoretischen Werten läßt also nichts zu wünschen übrig. Der geglühte Niederschlag sah schneeweifs aus und war pulverförmig. Er war nicht in einer festen Masse zusammengeschrumpft, wie es bei unreinen BaSO_4 -Niederschlägen gewöhnlich der Fall ist.

Sämtliche zur Zeit bekannten, den BaSO_4 -Niederschlag betreffenden Tatsachen finden vielleicht auch andere Erklärungen. Unserer Meinung nach ist die oben gegebene die geeignetste. Unsere zuerst gehegte Ansicht, diese Phänomene auf eine Oberflächenadsorption und Okklusion zurückzuführen, haben wir im Laufe der Arbeit aufgegeben, weil manche Beobachtungen dagegen sprechen, so z. B. die Tatsache, daß die Diffusionskristalle des schwefelsauren Baryums sich ähnlich einem BaSO_4 -Niederschlag verhalten, welcher momentan gebildet wird und relativ eine viel größere Oberfläche besitzt als jene. Einen besonderen Hinweis gegen Adsorption liefert

die Beobachtung, daß der reine grobkörnige BaSO_4 -Niederschlag aus einer Chlorbaryumlösung nichts aufnimmt. Man beobachtet außerdem, daß diese Fähigkeit des schwefelsauren Baryums andere Substanzen mit sich zum Boden zu führen selektiv¹ ist. Unser Versuch mit MgSO_4 und $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ergibt einen Niederschlag, der nichts mit sich zum Boden führt.

Isomorphismus, wo der eine Bestandteil nur spurenweise zugegen ist, welches auf dem Umstand beruht, daß dieser Bestandteil leicht löslich, der andere schwerlöslich ist, tritt wahrscheinlich viel öfter ein, als zurzeit geglaubt wird. Die vielen Unregelmäßigkeiten, die bei der Analyse auftreten, dürften wohl in diesem Umstand ihre Erklärung finden. Wir hoffen auf diese interessante Frage zurückzukommen.

Wir kommen hiernach zu dem Schluß, daß Ba^{++} - oder SO_4^{--} -Ionen sich in der Abwesenheit BaX^- - resp. MSO_4^- -Ionen genau bestimmen lassen müssen, haben aber noch kein geeignetes Baryumsalz einer zweibasischen Säure gefunden. MgSO_4 ist allerdings befriedigend.

Der Vorschlag RICHARDS, daß man das Chlor im geglühten BaSO_4 -Niederschlag bestimmt und die entsprechende Menge von Chlorbaryum abzieht, um richtige Resultate zu bekommen bei der Bestimmung von SO_4^{--} mit einem Überschuß von Chlorbaryum, findet Bestätigung durch unsere Arbeit. Unsere Methode bietet zwar ein einfaches und sehr genaues Mittel, das Chlor mit einem leicht zu konstruierenden Apparat zu bestimmen. Wir schliessen aber, daß der BaSO_4 -Niederschlag nicht über Rotglühhitze (etwa 700°C), geglüht werden darf, und das Filter sollte nach der Methode von BUNSEN² unterhalb Rotglühhitze zu Asche verbrannt werden. Falls SO_4^{--} mit einem Überschuß von Chlorbaryum zu bestimmen ist, muß man das im Niederschlag enthaltene Chlorbaryum vom Gewicht des geglühten Niederschlages abziehen. Wenn aber Ba^{++} mit einem Überschuß von Schwefelsäure bestimmt wird, ist das vorhandene Chlorbarium als schwefelsaures Baryum zu rechnen und zu dem im Niederschlag gefundenen schwefelsauren Baryum zuzusetzen, da das Gewicht des Niederschlages in diesem Falle zu klein ausfällt.

¹ Vergl. auch FRESSENIUS, *Zeitschr. analyt. Chem.* 9 (1870), 52.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* 8 (1869), 187.

Ann. Arbor. University of Michigan, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1904.

Notizen über Acetylacetonate.

Von

WILHELM BILTZ und JOHN ALDOUS CLINCH.

Über Acetylacetonate liegt bereits eine verhältnismäßig umfangreiche Literatur vor.¹ Man benutzte diese Verbindungen wegen ihrer bemerkenswerten Beständigkeit zur Fixierung bestimmter Wertigkeitsstufen von Metallen; zur Ermittlung oder Kontrolle dieser Metallwertigkeit diente die infolge der Löslichkeit dieser Stoffe in organischen Lösungsmitteln zum Teil auch infolge ihrer Fähigkeit, unzersetzt zu sieden, leicht zu ermittelnde Molekulargröße; als Metallsalze von im allgemeinen äußerst geringer Dissoziationsfähigkeit verdienen sie schließlich noch für den Systematiker einiges Interesse, da sie komplexe Metallverbindungen von einfachstem Typus darstellen.

Im folgenden werden Mitteilungen über die Darstellungsweise, die Molekulargröße und die Anlagerungsfähigkeit einiger Repräsentanten dieser Körperklasse gemacht.

Zirkonacetylaceton.

Durch Behandeln von Zirkonhydroxyd oder Karbonat mit alkoholischem oder wässrigem Acetylaceton erhält man nach Versuchen von

¹ COMBES, *Compt. rend.* **105** (1887), 868; *Ann. chim. phys.* [6] **12** (1887) 213; *Bull. soc. chim.* **49** (1888), 910; *Compt. rend.* **108** (1889), 405; *Compt. rend.* **119** (1894), 1222. — FETTE, Inaug.-Diss., München 1894. — URBAIN, *Bull. soc. chim.* **15** (1896), 347. — URBAIN u. DEBIERNE, *Compt. rend.* **129** (1899), 302. — GACH, *W. M.* **21** (1900), 98. — WERNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2584. — HANTZSCH u. DESCH, *Ann.* **323** (1902), 23. — DILTHEY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 923. — MANDEL, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 264. — W. BILTZ, *Ann.* **331** (1904), 334.

MANDL nur amorphe basische Produkte. Man kann die reine Verbindung indessen leicht gewinnen, wenn man verfährt, wie folgt:

In eine kalte Lösung von 5 g Zirkonnitrat (Präparat von MERCK; annähernd $3ZrO_2 \cdot 2N_2O_5$) in 75 g Wasser werden portionsweise 15 g Acetylaceton in der Weise eingetragen, daß man ebenfalls portionsweise soviel 10%ige Sodalösung zufügt, wie zum Lösen des Acetylacetons erforderlich ist; es ist zu bemerken, daß die ersten Portionen Acetylaceton sich schon ohne weiteres lösen. Die Reaktion der Flüssigkeit muß stets schwach sauer bleiben. Nach beendetem Zusatz beginnt von selbst die Kristallisation. Man läßt einige Stunden stehen, saugt die nunmehr ziemlich großen Kristalle von hexagonalem Habitus ab und wäscht einige Male mit kaltem Wasser. Bei längerem Auswaschen wird infolge hydrolytisch abgespaltenen und kolloidal gelösten Zirkonhydroxyds die Waschflüssigkeit in auffälliger Weise schaumig. Ausbeute 4.5 g. Durch weiteres vorsichtiges Neutralisieren der Mutterlauge kann die Ausbeute meist noch etwas vergrößert werden, doch darf die Flüssigkeit unter keinen Umständen alkalisch werden, da man in diesem Falle stets amorphe Massen erhält. Die Analyse der lufttrockenen Kristalle ergab die Zusammensetzung der Verbindung, entsprechend der Formel $ZrR_4 \cdot 10H_2O$; R bedeutet hier, wie im folgenden: $C_5H_7O_2$.

0.5994 g Substanz gaben 0.1135 g ZrO_2 .

0.6444 g Substanz gaben 0.1217 g ZrO_2 .

0.3232 g Substanz gaben 0.4223 g CO_2 und 0.2143 g H_2O .¹

Berechnet:	Gefunden:
Zr 13.59	14.00; 13.96
C 36.00	35.64
H 7.20	7.37

Wird das kristallwasserhaltige Salz mehrfach aus absolutem Alkohol umkristallisiert, so erhält man hübsche Nadeln von wasserfreiem Zirkonacetylaceton, ZrR_4 .

0.2098 g Substanz gaben 0.0536 g ZrO_2 .

0.1694 g Substanz gaben 0.3058 g CO_2 und 0.0912 g H_2O .

¹ Die Verbrennung derartiger Verbindungen hat stets im Bayonnettrohr zu erfolgen, da die entstehenden Oxyde mit großer Hartnäckigkeit Kohlenstoff zurückhalten.

Berechnet:	Gefunden:
Zr 18.62	18.89
C 49.32	49.23
H 5.75	5.98

Das wasserfreie Salz sintert von 185° ab und schmilzt bei $194-195^{\circ}$.

Uranoacetylaceton.

Uranosalzlösungen kann man nach KOHLSCHÜTTER¹ durch Reduktion von Uranylsalzlösungen mit Natriumhydrosulfit erhalten.

4 g Uranylacetat werden in wenig Wasser gelöst und die noch warme Lösung mit frisch bereiteter Natriumhydrosulfitlösung (B. A. S. F.) versetzt, bis ein graugrüner Niederschlag entstanden ist, der sich bei weiterem Zusatze nicht mehr verändert. Nach Zufügen von konzentrierter Salzsäure entsteht eine olivgrüne Lösung, welche durch Filtrieren von Schwefel befreit und geklärt wird. In ähnlicher Weise, wie beim Zirkonacetylaceton beschrieben, wird die Lösung mit Natronlauge und Acetylaceton gefällt; die Flüssigkeit muß stets schwach sauer reagieren. Der ausgeschiedene und scharf abgesaugte, braune Niederschlag wird in Äther-Alkohol gelöst und die durch Einengen der Lösung gewonnenen Massen aus Äther umkristallisiert. Aus der ätherischen, braungrünen, sehr dunkeln Lösung scheiden sich bräunliche bis olivgrüne² Blättchen von der Zusammensetzung des Uranoacetylacetons ab:

0.2164 g Substanz gaben 0.0962 g U_3O_8 .

0.1709 g Substanz gaben 0.2324 g CO_2 und 0.0783 g H_2O .

Berechnet für UR_4 :	Gefunden:
U 37.59	37.71
C 37.82	37.09
H 4.41	5.09

Uranoacetylaceton schmilzt bei 176° unscharf und löst sich in verdünnter Salzsäure mit rein olivgrüner Farbe.

¹ KOHLSCHÜTTER u. ROSSI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1472.

² Die Farbe der Kristalle variiert sehr stark mit deren Größe. Große Kristallindividuen, die manchmal erhalten werden, sind schwarzgrün, Kristallpulver bräunlich hellgrün.

Uranylacetylaceton.

Fällt man Uranylsalzlösungen mit Acetylaceton und Alkalihydroxyd oder Karbonat, so erhält man einen kristallisierten orangefarbenen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{UO}_2\text{R}_2\text{H}_2\text{O}$ entspricht; auch nach Umkristallisieren aus Äther wurde er nicht wasserfrei erhalten.

0.1795 g frisch gefällter Substanz gaben 0.1029 g U_3O_8 .

0.4849 g aus Äther umkristallisierte Substanz gaben 0.2802 g U_3O_8 .

0.2917 g aus Äther umkristallisierte Substanz gaben 0.2643 g CO_2 und 0.0789 g H_2O .

Berechnet:	Gefunden:
U 49.03	48.63; 49.02
C 24.67	24.70
H 3.29	3.01

Molekulargewichtsbestimmungen.

Nach Ermittlungen des einen von uns¹ sind die Acetylacetonate der seltenen Erden in organischen, nicht assoziierenden Lösungsmitteln polymer, während Aluminiumacetylaceton einfache Molekulargröße besitzt. Zirkonacetylaceton schließt sich dem letzten an.

Zirkonacetylaceton in Tetrachlorkohlenstoff.

Siedemethode.

Konstante 48; Lösungsmittel 30.2 (30.0 in Rechnung gesetzt).

g Substanz	Siedep. Erh.	Molekulargew.
0.473	0.174	435
0.799	0.295	433

Berechnet für ZrR_4 : 487.

Die folgende Tabelle gestattet einen Vergleich der Molekularbeschaffenheit einiger Acetylacetonate:

¹ WILHELM BILTZ, *Ann.* **331** (1904), 334.

Metall	Lösungsmittel	Einfaches Molekularge- wicht berech.	Molekulargewicht gefunden
Th	Schwefelkohlenstoff	628	618—666
Di	Tetrachlorkohlenstoff	439	690—864
Nd	Äthylsulfid	441	868
Pr	Schwefelkohlenstoff	437	820
Sm	"	447	831
Al	"	324	291—328
Zr	Tetrachlorkohlenstoff	488	433—435

Im Zusammenhange mit der Polymerisationsfähigkeit steht die Additionsfähigkeit der Acetylacetonate von Elementen dieser Gruppe.

Additionsverbindungen.

Thoriumacetylaceton und Ceroacetylaceton addieren, wie in der zitierten Abhandlung beschrieben ist, $\frac{1}{2}$ Mol Ammoniak. Didymacetylaceton liefert ein Additionsprodukt, dessen Analyse auf einen Ammoniakgehalt von $\frac{2}{3}$ Mol schliessen liefs; qualitativ wurde die Existenz solcher Verbindungen beim Lanthan- und Samariumacetylaceton nachgewiesen. Aluminium- und Zirkonacetylaceton sind unter gleichen Bedingungen nicht fähig, Ammoniak zu addieren.

In präparativer Hinsicht ist angenehm, dafs man mit substituiertem Ammoniak aus den additionsfähigen Verbindungen häufig schön kristallisierte Derivate von grofser Beständigkeit erhält. Thoriumacetylacetonanilin $(\text{ThR}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ kann unzersetzt aus Äther umkristallisiert werden. Didymacetylacetonpyridin kristallisiert aus konzentrierten Lösungen des einfachen Salzes in Pyridin aus. Schmelzpunkt $144-145^\circ$. Die Analyse ergab die Formel $\text{DiR}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:

0.1944 g Substanz gaben 0.0625 g Di_2O_3 .

0.2819 g Substanz gaben 5.8 ccm N (11° ; 748 mm).

Berechnet:

Di 27.41

N 2.73

Gefunden:

27.50

2.42

Zum Teil sehr schön gefärbte kristallisierte Verbindungen leiten sich vom Kobalt- und Nickelacetylaceton ab. Die Ammoniakaddi-

tionsverbindungen erhält man unmittelbar, wenn man bei der Bereitung der Acetylacetonate aus Kobalt- und Nickelsalzen zur Fällung Ammoniak verwendet:

Kobaltacetylacetonammoniak, brauner, kristallisierter Niederschlag.

0.9656 g Substanz gaben 0.1945 g Co.

Berechnet für $\text{CoR}_2(\text{NH}_3)_2$:		Gefunden:
Co	20.28	20.14
NH ₃	11.68	10.80 (titrimetrisch)

Nickelacetylacetonammoniak, blafsblaue Kristalle.

0.4581 g Substanz gaben 0.0919 g Ni.

Berechnet für $\text{NiR}_2(\text{NH}_3)_2$:		Gefunden:
Ni	20.19	20.06
NH ₃	11.70	11.47

Die Pyridin und Anilinderivate erhält man durch Umkristallisieren der einfachen Verbindungen aus den betreffenden Lösungsmitteln:

Kobaltacetylacetonpyridin, dunkelrote, schön ausgebildete Kristalle vom Schmelzpunkt 150—152°.

0.1826 g Substanz gaben 9.7 ccm N (12°; 750 mm).

Berechnet für $\text{CoR}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$:		Gefunden:
N	6.75	6.22

Kobaltacetylacetonanilin, braune Nadeln von seidenartigem Glanz. Schmelzpunkt 108°.

0.1743 g Substanz gaben 9.5 ccm N (15°; 758 mm).

Berechnet für $\text{CoR}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$:		Gefunden:
N	6.33	6.36

Nickelacetylacetonpyridin, blaue Kristalle.

0.2019 g Substanz gaben 11.8 ccm N (12°; 755 mm).

Berechnet für $\text{NiR}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$:		Gefunden:
N	6.75	6.89

Nickelacetylacetonanilin, lange blafsblaue Nadeln.

0.1992 g Substanz gaben 12.0 ccm N (19.5°; 755 mm).

Berechnet für $\text{NiR}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$:

Gefunden:

N 6.32

6.86

Göttingen, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1904.

Über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluß.

Von
W. GUERTLER.

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

Die sehr lückenhafte Erforschung, die bislang dem Verhalten geschmolzenen Borsäureanhydrids gegenüber Metalloxyden zu teil geworden ist, veranlaßte mich, auf Anregung von Herrn Professor TAMMANN, dasselbe näher zu untersuchen.

Obwohl häufig zur Lösung ferner liegender Probleme (z. B. Darstellung kristallisierter Oxyde von EBELMEN¹ (1) und NORDENSKJÖLD (15) mit Auflösungen von Metalloxyden in geschmolzenem Borsäureanhydrid gearbeitet worden ist, so ist doch auf das systematische Studium der Lösekraft des Borsäureanhydrids für Metalloxyde und der Bildungsbedingungen der verschiedenen Borate keine Aufmerksamkeit verwendet worden.

Wasserfreie Borate sind öfters durch Schmelzen einiger von den zahlreichen wasserhaltigen Verbindungen erhalten, aber selbst nicht als Verbindungen erwiesen worden.

Auch eine in allerletzter Zeit erschienene Arbeit von C. H. BURGESS und A. HOLT jun. (24) „Über das Verhalten der Metalloxyde gegenüber geschmolzenem Borsäureanhydrid“ hat vielfach zu irrtümlichen Resultaten geführt. Die Verfasser behaupten darin unter anderem, daß die Oxyde von Chrom, Kupfer, Molybdän, Eisen, Nickel und

¹ Sämtliche Literaturangaben siehe am Schlusse der Arbeit. Die arabischen Ziffern geben die Hinweise.

Kobalt ganz unlöslich in flüssigem Borsäureanhydrid seien, was bei keinem derselben der Fall ist. Alkaliborate mit hohem Oxydgehalt sollen trübe Gläser liefern, während sie in Wirklichkeit kristallinisch erstarren. Zwischen kristallinischen Aggregaten und trüben Glasemulsionen ist überhaupt ein Unterschied von den Verfassern nicht gemacht worden.

Ich habe nun mit wenigen Ausnahmen die Metalloxyde mit Borsäureanhydrid zusammen geschmolzen.

Es wurden die betreffenden Oxyde, Nitrate oder Karbonate in geschmolzenes Borsäureanhydrid in kleinen Mengen eingetragen und die Mischung drei Stunden lang einer Temperatur von 1350—1450° exponiert.

Eine Reihe von Oxyden — und zwar Berylliumoxyd (als das einzige zweiwertige), Aluminiumoxyd,¹ Chromoxyd, Yttererde, Erbinderde, Siliciumdioxyd, Zirkondioxyd, Thordioxyd, Zinndioxyd, Molybdändioxyd, Wolframdioxyd, Urandioxyd, Uranouranat (U_3O_8) — waren entweder unlöslich oder lösten sich in sehr geringer Menge.

Borsäureanhydrid mit Chromtrioxyd geschmolzen und nach dem Absetzen des ungelösten Oxyds von demselben abgegossen ist glasklar und grün gefärbt, enthält aber nur Spuren des Chromoxyds.

Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser zur Entfernung der Borsäure ausgelaugt, das zurückbleibende Pulver mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Methylalkohol auf Borsäure geprüft. Es ergab sich, daß keines von den Oxyden Borsäure aufgenommen hatte. Infolgedessen wurde von weiteren Versuchen mit diesen Oxyden abgesehen.

Ein Teil der Oxyde zerfällt beim Schmelzen mit Borsäureanhydrid in niedere Oxyde und Sauerstoff, wie: Urantrioxyd, Chromsäureanhydrid, Manganoxxydxydul und die höheren Oxyde des Mangans, Cerdioxyd, Thallioxyd, Arsenpentoxyd und die Oxyde der Edelmetalle. Antimonpentoxyd löste sich in dem flüssigen Borsäureanhydrid langsam auf, indem es ganz allmählich seinen Sauerstoff abgab und als Trioxyd in Lösung ging.

Ein Stannoborat zu erhalten, wurde beim Zusammenschmelzen sowohl von Zinnkarbonat mit Borsäure, wie von Zinnchlorür mit Kaliummetaborat wie von vorher gefälltem wasserhaltigen Stann-

¹ Bei noch höherer Temperatur hat EBELMEN (1) auch einige von diesen Oxyden in dem Borsäureanhydrid zur Lösung gebracht und so auch einige kristallisierte Borate wie $3Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ erhalten.

oborat vergeblich versucht. Es trat immer Zerfall des Zinnoxys in Zinn und Zinndioxyd ein.

Die übrigen von mir untersuchten Oxyde lösten sich vollständig in überschüssigem flüssigen Borsäureanhydrid auf.

Nach ihrem Verhalten bei der Auflösung in geschmolzenem Borsäureanhydrid lassen sich diese löslichen Oxyde in drei Gruppen einteilen.

1. Gruppe: Alle Mischungen der Oxyde mit Borsäureanhydrid von der äquivalenten¹ Mischung bis zu reinem Borsäureanhydrid liefern klare homogene Schmelzen.

Bei der Abkühlung kristallisieren sie entweder oder liefern klare Gläser. Eine Entmischung tritt nicht ein.

2. Gruppe: Alle Mischungen der Oxyde mit Borsäureanhydrid, von der äquivalenten Menge bis zu reinem Borsäureanhydrid, liefern bei höheren Temperaturen ebenfalls klare, homogene Schmelzen. Bei der Abkühlung aber tritt innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalles Entmischung unter Bildung einer Emulsion ein.

Man hat also hier den Fall der begrenzten Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ineinander, die bei höheren Temperaturen sich in allen Verhältnissen miteinander mischen, ganz ähnlich wie beim Flüssigkeitspaare Phenol und Wasser. Für die Mischungen von Bleioxyd mit Borsäureanhydrid gelang es mir, die Temperaturen, bei welchen während der Abkühlung der in verschiedenen Konzentrationen hergestellten Schmelzen Entmischung eintrat, zu bestimmen.

Die Resultate gibt Figur 1.

Auf der Grundlinie sind die Konzentrationen, senkrecht dazu die Temperaturen aufgetragen.

Geht man von bleioxydreichen Schmelzen aus, denen man sukzessive Borsäureanhydrid zusetzt, so wird, wenn die Konzentration a (0.0725 äq. $(\text{PbO})_3$ auf $1 \text{ B}_2\text{O}_3$) überschritten ist, die bei höherer Temperatur klare Schmelze bei der Abkühlung trübe. Dieselbe Erscheinung zeigen dann alle borsäurereicheren Schmelzen bis zur Konzentration von nur 0.0008 Äquivalenten Bleioxyd, also praktisch reinem Borsäureanhydrid.

¹ Als äquivalente Mischungen wurden diejenigen angesehen, in denen die Anzahl der Valenzen der Metallatome gleich war der Zahl der Valenzen der Boratome. Liefern diese Mischungen wohldefinierte Verbindungen, so bezeichnet man sie als Orthoborate, z. B. AlBO_3 , Na_3BO_3 , $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ u. s. w.

Die Punkte, bei denen die Trübung eintritt, geben zusammen die Löslichkeitskurve. Außerhalb derselben ist vollständige Mischbarkeit vorhanden; innerhalb tritt Zerfall ein. Wird eine zwischen a und b liegende Mischung abgekühlt, so tritt im Augenblick, wo die Temperatur die Kurve passiert, die Trübung ein. Es bilden sich durch Entmischung zwei Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung mit fallender Temperatur sich beständig ändert, entsprechend den Konzentrationen, welche durch den Schnittpunkt der jeweiligen Temperaturordinate mit der Löslichkeitskurve gegeben sind.

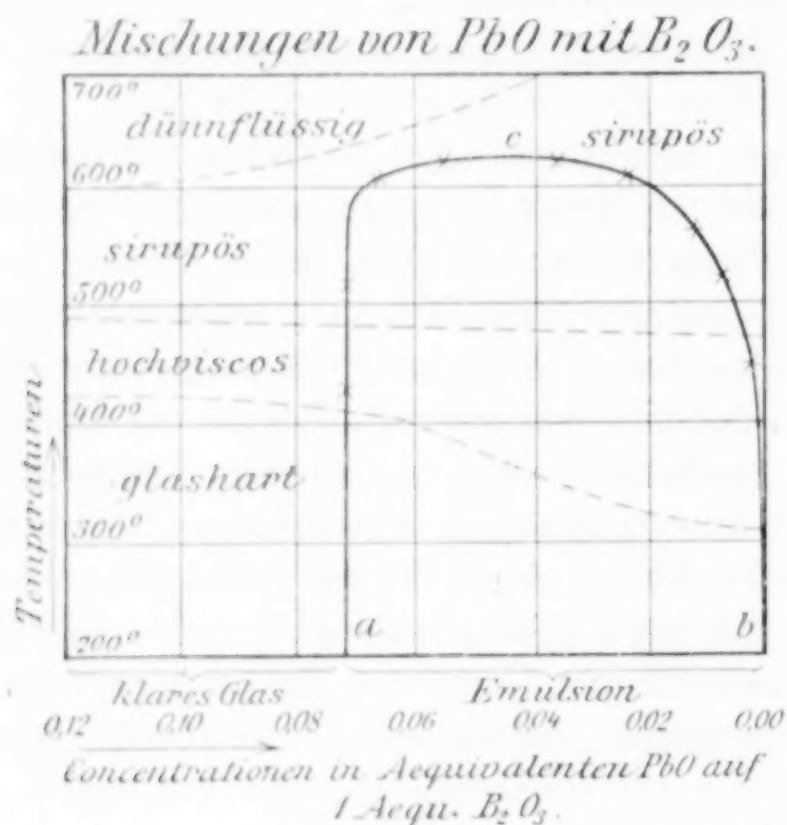


Fig. 1.

Die ganze Löslichkeitskurve verläuft bei so niedriger Temperatur, daß selbst das Maximum c bei Temperaturen liegt, bei denen die Konsistenz der Masse eine so sirupöse ist, daß die entmischten Flüssigkeiten nicht in zwei Schichten auseinander zu laufen vermögen.

3. Gruppe. Während bei den Oxyden der vorigen Gruppe alle Mischungen, auch diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur trübe Gläser bildeten, bei höherer Temperatur klare Schmelzen gaben, sind bei den Oxyden dieser dritten Gruppe auch in dünnflüssigem Zustande bis 1400° nicht alle Mischungen existenzfähig, so daß beim Schmelzen der borsäureanhydridreicheren Mischungen zwei Flüssigkeitsschichten entstehen, welche wie Öl und Wasser übereinander liegen.

Die äquivalenten Mischungen aller dieser Oxyde kristallisieren aus dem Schmelzfluß als Orthoborate. In untenstehender Figur 2 ist der Schmelzpunkt des Orthoborats mit *o* bezeichnet. Bei Erhöhung des Borsäuregehaltes der Schmelze erhält man dann noch ein oder mehrere andere kristallisierte Borate. In der Figur ist

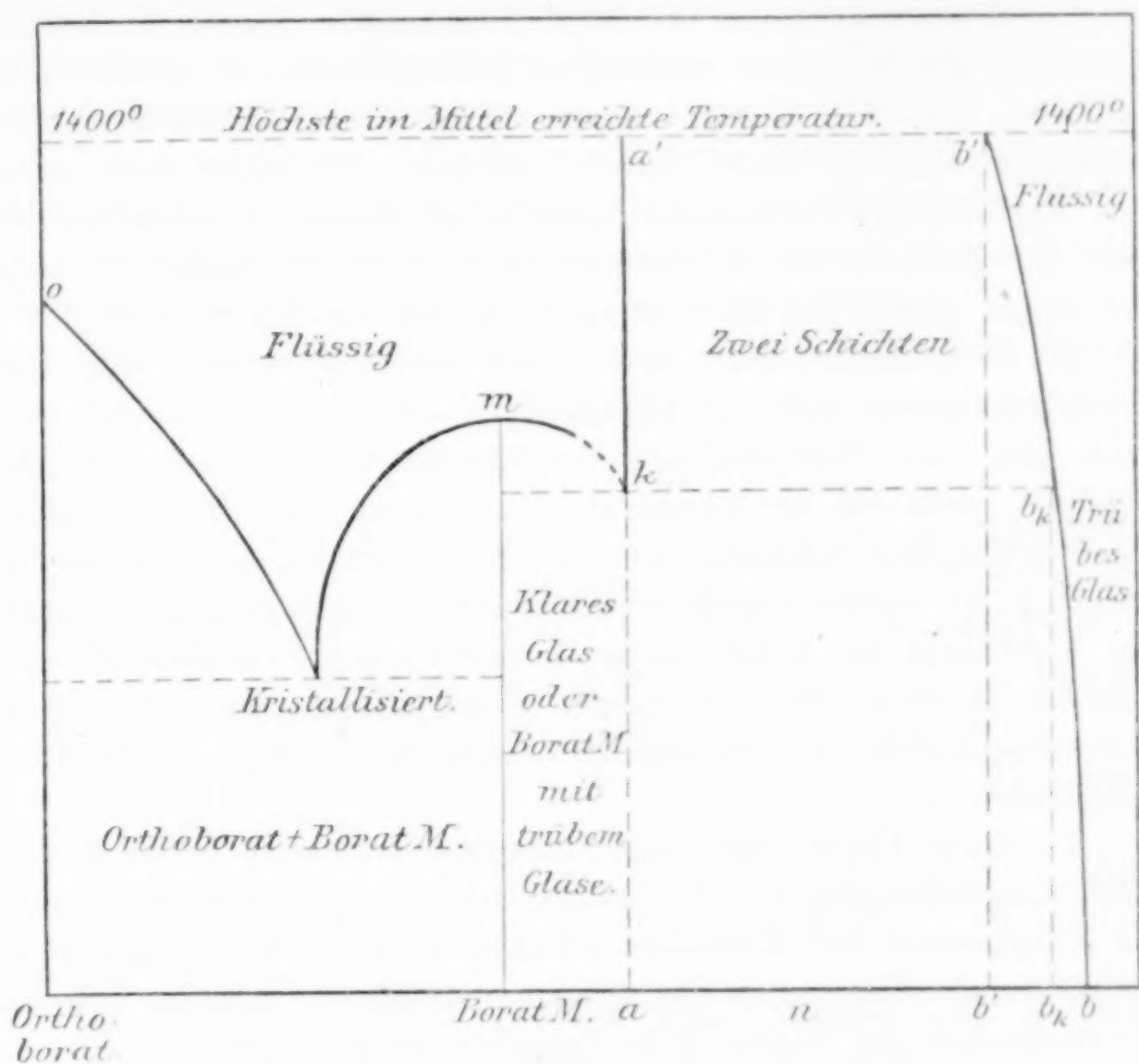


Fig. 2.

der Einfachheit halber nur eines angenommen und als Borat *M* bezeichnet, mit dem Schmelzpunkte *m*, welche ein Maximum in der Schmelzkurve darstellt.

Sobald bei weiterem Borsäurezusatz die Konzentration *a* überschritten wird, liefern die Mischungen im geschmolzenen Zustande zwei Schichten, deren Konzentrationen durch die Punkte *a'* und *b'* gegeben sind.

Die obere Schicht, stets mehr als 98.86 Äquivalentprocente Borsäureanhydrid enthaltend, erstarrt als trübe Emulsion, indem sich die Konzentration der Hauptmasse unter beständiger Ausscheidung von Tröpfchen der Konzentration *a'* *a* von *b'* bis *b* verschiebt.

Man muß die Abkühlung rasch vornehmen, damit hohe Viskosität erreicht wird, ehe sich diese Tröpfchen absetzen und mit der unteren Schicht zusammenfließen können.

Bei der Abkühlung der unteren Schicht sind zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Wenn das Borat M durch Zusatz von Borsäureanhydrid allmählich die Fähigkeit verliert, zu kristallisieren, so erstarrt die Schmelze von der Konzentration a (bei noch borsäurereicheren Schmelzen also die untere Schicht) amorph. Sie bildet dann nach dem Erkalten ein vollkommen klares Glas, woraus zu schließen ist, daß der Ast $a' a$ der Löslichkeitskurve entweder senkrecht oder von rechts nach links zu höheren Temperaturen hin verläuft.

2. In anderen Fällen verliert das Borat M durch Zusatz von Borsäureanhydrid nicht die Fähigkeit zu kristallisieren, so daß sich auch aus einer Schmelze von der Konzentration a , bei der Abkühlung, etwa bei der Temperatur k , Kristalle von M abscheiden. Dann bildet eine Schmelze von der Konzentration a , und ebenso natürlich die untere Schicht aller borsäurereicheren Schmelzen, nach der Abkühlung ein Konglomerat, bestehend aus Kristallen M , eingebettet in Glas. Der Oxydgehalt dieses Glases, das fast reines Borsäureanhydrid ist, ist gegeben durch das Stück $b_k b$ der Löslichkeitskurve.

In vielen Fällen kann aus derselben Schmelze, je nach den Abkühlungsbedingungen, die untere Schicht als klares Glas oder als Konglomerat mit Kristallen erhalten werden. Häufig gelingt es auch, durch Entglasung der glasklar erstarrten unteren Schicht, Kristallisation des Borats M in derselben zu erzeugen.

Es folgen nun einige eingehendere Bemerkungen zu den ersten beiden Gruppen und dann als eigentlicher Hauptteil dieser Arbeit eine ausführliche Darlegung des Verhaltens der Oxyde der dritten Gruppe.

Erste Gruppe.

Derselben gehören an Lithiumoxyd, Kaliumoxyd, Natriumoxyd, Rubidiumoxyd, Caesiumoxyd, Thalliumoxyd und Silberoxyd.

Außer beim Silber wurden die kohlensäurefreien Hydroxyde dieser Metalle vorher mit Borsäureanhydrid in äquivalenten Mengen zusammengebracht, in kohlensäurefreier Atmosphäre eingedampft und dann portionenweise verschmolzen.

Das Silber wurde als Nitrat einfach in äquivalenter Menge in das geschmolzene Borsäureanhydrid eingetragen.

Durch Zusatz von Borsäureanhydrid wurde dann die Konzentration desselben in der Schmelze sukzessive auf 90—95 % erhöht. Um dann auch über die höchsten Borsäurekonzentrationen Aufschluss zu erhalten, wurde andererseits von reinem Borsäureanhydrid ausgegangen und in diese kleine Mengen des betr. Alkalihydroxyds oder Silbernitrat eingetragen.

Die stets klaren Schmelzen erstarrten bei hohem Borsäuregehalt als klare Gläser, bei hohem Oxydgehalt kristallinisch.

Dazwischen lag ein Konzentrationsgebiet, innerhalb dessen beide Modifikationen neben einander erhalten werden konnten.

Über die Alkaliborate wird noch eingehender berichtet werden.

Zweite Gruppe.

Der zweiten Gruppe gehören an: Kupferoxydul, Bleioxyd,¹ Wismutoxyd, Antimontrioxyd, Arsentrioxyd, Titandioxyd, Molybdänsäureanhydrid, Wolframsäureanhydrid und Vanadinsäureanhydrid.

Diese Stoffe erstarrten in ihren Mischungen mit Borsäureanhydrid aus dem Schmelzfluß als Gläser oder Emulsionen.

Kristalle konnten innerhalb der untersuchten Konzentrationen nicht erhalten werden.

Die Gläser waren unlöslich in Wasser, sobald das darin enthaltene Oxyd in Wasser unlöslich war. Durch Säure wurden sie alle leicht zersetzt.

Die Emulsionen zerfielen leicht unter Wasser oder Alkohol. War das in ihnen enthaltene Oxyd in Wasser unlöslich, so hinterblieb es nach dem Auswässern borsäurefrei.

Die Beobachtung der Emulsionierung zeigte groÙe äußere Ähnlichkeit mit einer Kristallisation.

Das Trübwerden trat beim Erkalten an den peripheren Teilen der Masse auf und pflanzte sich schnell nach den inneren zu fort;

¹ Beim Zusammenschmelzen von Bleioxyd und Borsäureanhydrid erhält man bei nicht genügendem Umrühren wegen geringen Diffusionsvermögens und wegen der großen Differenz der an Bleioxyd und der an Borsäureanhydrid reichen Schmelzen, zwei Schichten. Nach der Abkühlung ist die obere trüb, die untere glasklar. Man wird durch diese Erscheinung leicht verleitet, irrtümlich anzunehmen, daß Bleioxyd und Borsäureanhydrid auch bei höheren Temperaturen Zerfall der Schmelze in zwei Schichten geben.

gleichzeitige Veränderung des optischen Emissionsvermögens erweckte den Anschein eines schwachen Erglühens, so daß die Erscheinung zuerst für eine Kristallisation gehalten wurde.

In der Abkühlungskurve prägte sich jedoch der Entmischungspunkt nicht als Knick oder Haltepunkt aus, da die Entmischungswärme eine sehr kleine war.

Durch sehr plötzliche Abkühlung der Schmelze, durch Ausgießen in ganz dünner Schicht auf ein auf Wasser schwimmendes Kupferblech konnte oft die Entmischung verhindert werden, so daß eine unterkühlte Mischung als klares Glas erhalten wurde.

Die durch Abkühlung erhaltenen klaren Gläser waren von sehr verschiedener Härte. Nach FARADAY (13) ist $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ von Flintglashärte und starkbrechend, wogegen $3\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ schon in siedendem Öl erweicht.

Bei Konzentrationen, die den Punkte *a* und *b* in Fig. 1 (s. S. 228) entsprechen, findet die Trübung bei sehr niederen Temperaturen, manchmal wenn die Masse fast glashart war, statt. In solchen Fällen war zu erwarten, daß die bei eintretender Trübung sich bildenden Tröpfchen, in der sehr schwer beweglichen Masse unfähig sich zusammen zu ballen, sehr fein sein mußten. In der Tat lieferten beispielsweise 1 Äquivalent Borsäureanhydrid mit 20 Äquivalenten Wismutoxyd geschmolzen nach dem Erkalten und Behandeln mit Alkohol eine weiße Milch, die durch alle Filter rasch filtrierte, fast ohne einen Teil ihrer Trübung dabei zurück zu lassen und sich auch bei monatelangem Stehen in hohen Zylindern kaum absetzte.

Über das Verhalten des Kupferoxyduls zu geschmolzenem Borsäureanhydrid ist bereits in einer früheren Arbeit berichtet worden (25). Man erhält dabei amorphe orangerote, an den äußeren Parthieen dunklere Emulsionen, die auch schon von LE ROUX (2) zu technischen Zwecken hergestellt sind. Das auf Umwegen (25) durch Zersetzung des Kuprimetaborats erhaltene Kuprosesquiborat lieferte zwei Schichten. Nach längerem Schmelzen erhielt man aber nach der Abkühlung nicht mehr die Verbindung, sondern die oben beschriebene orangerote Emulsion.

Bei Molybdänsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure wurde bemerkt, daß sich am Boden der flüssigen Schmelzen immer kleine Partikelchen befanden, die sich aufrühren ließen, rasch wieder absetzten und einer Auflösung dauernd widerstanden. Es ist anzunehmen, daß dieselben niedere Oxyde waren, deren Unlöslichkeit in schmelzendem Borsäureanhydrid schon erwähnt wurde (s. S. 226).

Dritte Gruppe.

Der dritten Gruppe gehören an: Calciumoxyd, Strontiumoxyd, Baryumoxyd, Magnesiumoxyd, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Certrioxyd, Lanthanoxyd, Neodymoxyd, Praseodymoxyd, Samariumoxyd und Gadoliniumoxyd.

Die Nitrate, Karbonate oder Hydroxyde wurden mit etwa dem zwölffachen Äquivalent hydratischer Borsäure gemengt, eingekocht, leicht in einer gröfseren Porzellanschale geglüht, bis das Wasser und die flüchtige Säure grösstenteils entwichen waren, und dann die Masse zerrieben und partienweise verschmolzen.¹

Bei der Schmelzung dieser Mischungen trat dann der Zerfall in zwei Schichten regelmäfsig mit grofser Auffälligkeit ein. Es ist merkwürdig, dafs diese Erscheinung nicht schon früher festgestellt ist. Nur eine kurze Notiz von BLOUNT (9) besagt, dafs man Calciumbiborat in der Weise darstellen könne, dafs man einfach ein wenig Calciumoxyd in geschmolzene Borsäure eintrüge, worauf sich ein Tropfen des Biborats in der Flüssigkeit bilde.²

Die beiden, bei meinen Versuchen sich bildenden Schichten zeigten ein in den meisten Fällen stark voneinander verschiedenes Aussehen.

Die obere Schicht war, wie schon eingangs erwähnt, stets glasig und trübe. Die untere Schicht entweder ein klares Glas oder ein kristallinischer Regulus. In ersterem Falle fielen die beiden Schichten meist von selbst auseinander, in letzterem haftete das zwischen den Kristallen ausgeschiedene Borsäureglas sehr zäh an der oberen Schicht. In diesem Falle wurde die Trennung sorgfältig mit Hammer und Meissel vollzogen.

Dann wurden Analysen beider Schichten ausgeführt. Die beiden analytischen Methoden, welche im Verlauf der Arbeit fast ausschliesslich zur Verwendung kamen, sollen gleich hier dargelegt werden.

Bei den Calcium-, Strontium- und Baryumpräparaten konnten einfach Oxyd und Borsäure nebeneinander titrimetrisch bestimmt

¹ Durch dieses Verfahren gelang es nach meinen Versuchen allein, heftiges Spritzen und Übersäumen bei der Austreibung der flüchtigen Säure zu vermeiden. Besonders hatte die Verwendung der Sulfate grofse Nachteile. Aus Chloriden liefs sich die Salzsäure nicht völlig austreiben. [Vergl. hierüber auch MENDINI (17)].

² In Wirklichkeit entsteht eine borsäurereichere Flüssigkeit, s. S. 244.
Z. anorg. Chem. Bd. 40.

werden. Die Lösung der Substanz wurde mit Hilfe von Salzsäure von bekanntem Titer unter Verwendung eines Rückflusskühlers vollzogen, dann unter Zusatz von Methylorange mit Kalilauge zur Bestimmung des Gehaltes an alkalischen Erden und darauf unter Zusatz von Phenolphthaläin und Glycerin zur Bestimmung der Borsäure titriert (18).

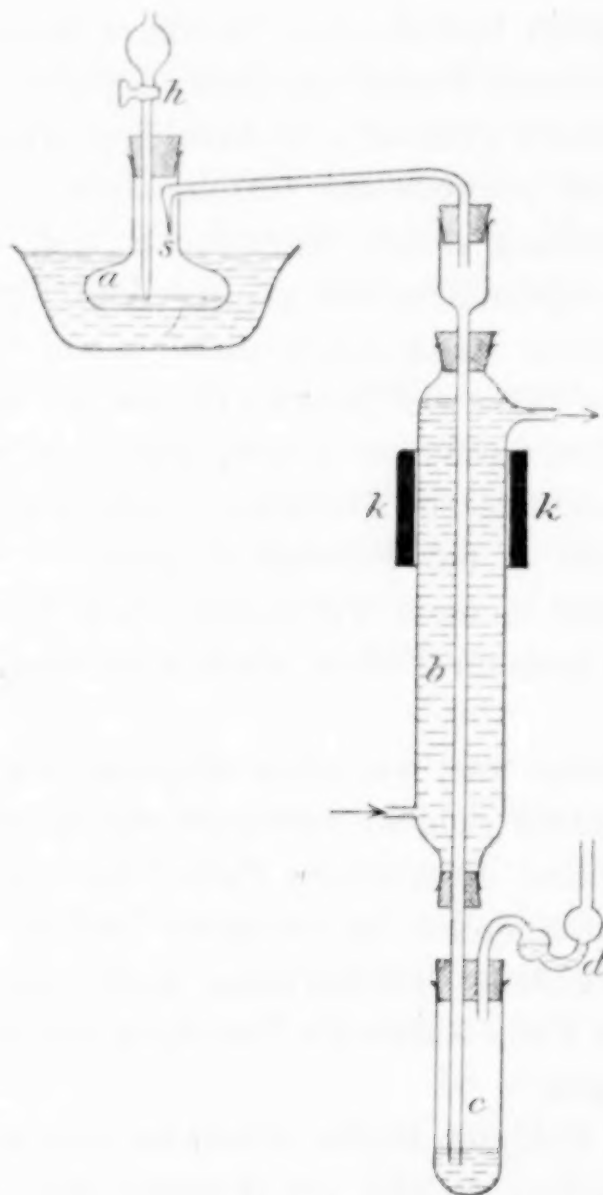


Fig. 3.

In allen anderen Fällen war es zur Bestimmung nötig, die Borsäure von den Metalloxyden zu trennen. Zur Abscheidung der Oxyde konnte selten nach den gewöhnlichen, zur Fällung verwendeten Methoden gearbeitet werden, zumal wenn dabei eine schwachsaure, neutrale oder gar alkalische Lösung verlangt wurde, da dann stets Borsäure mitfiel. Ja, in einzelnen Fällen führten selbst Fällungen in stark saurer Lösung, wie die von Kadmiumsulfid mit Schwefelwasserstoff zu keinen richtigen Resultaten.

Es wurde deshalb sehr häufig eine Kombination verschiedener von GOOCH u. a. (18, 19, 20, 21, 22) vorgeschlagener Verfahren angewandt.

Das zu analysierende Borat wurde wenn möglich¹ mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Borsäure mit Hilfe von Methylalkohol abdestilliert, der gebildete Ester in einem Kühler kondensiert, in starker Lauge² aufgefangen und in dieser die Borsäure titriert. Im Destillationsrückstand wurde dann nach bekannten Methoden das Oxyd bestimmt. Zur Ausführung diente der Apparat, wie er in Figur 3 abgebildet ist.

In ein Bad von Rizinusöl tauchte ein flacher Kolben *a* aus Jenenser Geräteglas mit aufgesetztem Gummistopfen mit Tropftrichter und einem Gasableitungsrohr, welches innerhalb des Kolbens in eine feine Spitze *s* auslief, — damit bei dem leicht eintretenden Stößen keine festen Partikel übergeschleudert werden konnten — und mit einem langen vertikal gestellten Kühler *b* in Verbindung stand.

Das Kühlrohr führte bis dicht auf den Boden eines Gefäßes *c*, das durch einen Zweikugelaufsatz *d* abgeschlossen war. *b* und *c* waren mit 10 % iger Kalilauge beschickt.

Der ganze Apparat wurde nur durch die um den Kühler gelegte Klammer *k—k* getragen, so daß durch Auf- oder Abwärtsbewegen des Kühlers in derselben der Kolben *a* aus dem Ölbad herausgehoben oder wieder in dasselbe eingesenkt werden konnte.

Nachdem die feingeriebene Substanz in das Gefäß *a* eingeführt war, wurde der Apparat zusammengesetzt, durch den Tropftrichter die Säure zugesetzt und dann das Ölbad erhitzt. Nachdem die Lösung des Borats vollzogen war, wurde durch Erhitzen des Ölbadess auf 150° die Substanz im Kölbchen zur Trocknis eingedampft. Dann wurde dasselbe aus dem Bade herausgehoben und, nachdem es abgekühlt war, 10 ccm Äthylalkohol zugefügt und durch Einsenken des Bodens abdestilliert, dann der Apparat wieder gehoben und abgekühlt und dieses Verfahren etwa achtmal wiederholt. Zurück-

¹ Nur einige Borate bedurften zur Lösung andauernden Kochens mit konzentrierter Salzsäure. Im übrigen wurde ein Überschufs an Säure vermieden, weil derselbe leicht heftiges Stößen verursachte.

² Dadurch wurde, im Gegensatz zu der von GOOCH (22) vorgeschlagenen Verwendung von Natriumwolframat, das Eindampfen, Glühen und Wägen des Filtrates vermieden und die Verwendung von Salzsäure ermöglicht, welche wegen ihrer stärker lösenden Wirkung oft wünschenswert schien.

steigen der Lauge in das Kölbchen wurde vermieden durch jedesmaliges momentanes Öffnen des Hahnes *h*, so oft die Lauge im Kühlrohr bis obenhin gestiegen war. Verursachte hierbei das Nachströmen der Luft keine Nebel mehr im Rohre, so war die Destillation der Borsäure beendet.

Der Ester kondensierte sich größtenteils im Kühlrohr und wurde von der Lauge aufgenommen und zersetzt.

Die alkalische Lösung wurde dann bis zur Vertreibung des Alkohols gekocht, dessen Anwesenheit sonst die Titration der Borsäure mit Hilfe von Glycerin stören würde. Der entweichende Methylalkohol wurde angezündet, um eine Kontrolle darüber zu haben, daß keine Borsäure entwich. Die Flamme blieb nur bei Verwendung nicht zu schwacher Lauge, und wenn gut umgeschüttelt worden war, farblos.

Dann wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure (Indikator Methylorange) neutralisiert und endlich nach Zusatz von Glycerin und Phenolphthalein auf ihren Gehalt an Borsäure titriert.

Der in dem Destillationskölbchen bleibende Rückstand wurde durch abermaliges Übergießen mit Methylalkohol und Anzünden desselben, wobei alsdann die Flamme nicht mehr grün gefärbt sein durfte, noch auf etwa zurückgebliebene Borsäure geprüft, in Wasser gelöst und das in der Lösung enthaltene Metalloxyd nunmehr nach gewöhnlichen analytischen Methoden bestimmt.

Es soll nun die in Rede stehende Gruppe von Oxyden in ihrem Verhalten zu geschmolzenem Borsäureanhydrid einzeln besprochen werden.

1. Magnesiumoxyd und Borsäureanhydrid.

Magnesiumoxyd wurde mit gepulvertem Borsäureanhydrid gemengt und auf eine reichliche Menge geschmolzener Borsäure geschüttet. Dann wurde im geschlossenen Tiegel auf 1100° erhitzt, bis die ganze Masse klar geschmolzen und durchsichtig war. Liefs man sie erkalten, so schossen an der Oberfläche der unteren Schicht, oft nur von einem Punkte ausgehend, plötzlich schöne langstrahlige Kristallnadeln an, und nach kurzer Zeit war die ganze untere Flüssigkeit zu einer marmorartigen Masse erstarrt. Sie wurde sorgfältig mit Meißel und Hammer von der glasigen oberen Schicht, an der sie sehr fest haftete, getrennt und analysiert. Die Analyse ergab:

MgO	34.45 %
B ₂ O ₃	65.95 %

Die Zusammensetzung liegt also zwischen MgO.B₂O₃ mit 63.15 % B₂O₃ und 3MgO.4B₂O₃ mit 70.00 % B₂O₃, dem Borat, das DITTE (3) gefunden haben wollte.

Bei dem Versuch, das spezifische Gewicht des Kristallpulvers mit Methylenjodid zu bestimmen, ergab sich, daß dasselbe zwischen 2.498 und 2.708 schwankte. Daher wurde vermutet, daß die Masse nicht homogen sei, und es stellte sich in der Tat heraus, daß die einzelnen Kristalle in freies Borsäureanhydrid eingebettet lagen. Deshalb wurde eine weitere abgewogene Probe der unteren Schicht der erkalteten Schmelze mit Wasser übergossen. Sie zerfiel in ein weißes feinkörniges Pulver kleiner Kristalle. Die Menge der gelösten Borsäure betrug 36.01 %, also weit mehr als die Hälfte der genannten in der analysierten Substanz enthaltenen (65.95 %).

Die Zusammensetzung des Kristallpulvers entsprach der Formel 2MgO.B₂O₃.

	Berechnet:	Gefunden:
MgO	53.52	53.49 %
B ₂ O ₃	46.48	47.13 %

Die Kristalle zeigten unter dem Polarisationsmikroskop unentwickelte, unregelmäßige Formen, waren aber sehr deutlich doppelbrechend.

Von Wasser wurden sie nicht angegriffen, von Säuren leicht gelöst. Mit der äquivalenten Menge Natriumkarbonat gemengt und dann mit Wasser versetzt, setzten sie sich lebhaft um unter Wärmeabgabe.

Wurde die untere Schicht plötzlich auf ein auf kaltem Wasser schwimmendes dünnes Kupferblech ausgegossen, so erstarrte sie oft als ein klares Glas. Übereinstimmend fand LE ROUX (2), daß ein Gemenge gleicher Moleküle MgO und B₂O₃ zusammengeschmolzen in Formen gegossen marmorartig, auf Metallplatten in dünner Schicht ausgegossen glasig erstarrte.

Die obere Schicht erstarrte glasig, leicht getrübt und war in Wasser löslich, ohne einen merkbaren Rückstand zu hinterlassen.

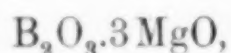
Die Borate 3MgO.4B₂O₃, 3MgO.2B₂O₃ und MgO.B₂O₃ glaubte DITTE (4) erhalten zu haben. Eine kritische Untersuchung der-

selben von LE CHATELIER (6) verwirft alle drei. LE CHATELIER sieht die Produkte als Konglomerate an, welche Glas und Kristalle in wechselnden Mengen enthalten.

Ebenso sind die Verbindungen $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (LE ROUX (2) und $3\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (EBELMEN (5)) beide durch Zusammenschmelzen der Komponenten in berechneten Mengen erhalten und die von HEINZ und RICHTER (14) angegebenen Verbindungen $5\text{MgO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ und $7\text{MgO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, wohl in Wirklichkeit Konglomerate von Borsäureanhydridglas und den Kristallen $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, da alle Schmelzen von Magnesiumoxyd mit Borsäureanhydrid auch bei dem höchsten Gehalt an letzterem bei der Abkühlung immer nur diese Verbindung geben.

Außer dem Magnesiumborat $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ kristallisiert aus MgO reicheren Schmelzen noch die Verbindung $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, welche zuerst EBELMEN (1, 5) erhalten hat durch Verflüchtigen von Borsäureanhydrid aus borsäurereichen Schmelzen in der stärksten Hitze der Porzellanöfen, wobei diese Verbindung zuletzt hinterblieb. Nach ihm erhielten OUVARD (8) und LE CHATELIER (6), jeder auf anderem Wege, dieselbe Verbindung.

LE CHATELIER schmolz auch $\text{B}_2\text{O}_3 + 2.5\text{MgO}$ zusammen. Er erhielt ein krystallinisches Aggregat, das durch Jodmethylen getrennt, zwei Bestandteile ergab. Der eine war reines



der andere: $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$.

Dieselbe Verbindung erhielt er aus $1\text{B}_2\text{O}_3$ mit 1.5MgO als in Borsäureglas eingebettete Krystalle.

Diese Verbindung ist offenbar mit der von mir erhaltenen identisch und demnach das Verhalten von MgO zu B_2O_3 in allen Mischungen wie folgt:

Wird Borsäureanhydrid im Schmelzfluß Magnesiumoxyd zugesetzt, so tritt die Bildung des Orthoborats $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ein. Bei weiterem Zusatz von B_2O_3 bildet sich das Pyroborat $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Eine dazwischen liegende Verbindung scheint nicht zu existieren. Trägt man zu geschmolzenem $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ weitere Menge von B_2O_3 hinzu, so wird die zugesetzte Borsäure gelöst, bei der Abkühlung scheidet sich aber aus der Schmelze wieder die Verbindung $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ aus und es entsteht freies Borsäureanhydrid.

2. Kobaltoxydul und Borsäureanhydrid.

Durch Zusammenschmelzen von Kobaltoxydul mit etwa drei Molekülen Borsäureanhydrid entstanden ebenfalls zwei Schichten. Die obere Schicht war nach dem Erkalten glasig, violett gefärbt und fast reines Borsäureanhydrid, getrübt durch feine Kristalle, welche wohl in der Hitze gelöst waren und sich beim Abkühlen ausschieden. Beim Lösen des Glases in Wasser hinterblieben dieselben. Sie machten 0.02% des Gewichtes aus.

Aus der unteren Schicht kristallisierten bei der Abkühlung schöne violette Kristallnadeln, die wie bei dem $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ in glasigem Borsäureanhydrid eingebettet waren.

Durch Behandeln mit Wasser löste sich das Borsäureanhydrid auf. Die Menge desselben beträgt wie durch Gewichtsverlust und Titration übereinstimmend gefunden wurde 21.73%. Es hinterblieben feine violette Kristalle, deren Zusammensetzung der Formel $2\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ entsprachen, wie folgende Analyse ergibt.

Berechnet:		Gefunden:
CoO	68.18	68.51%
B_2O_3	31.82	31.61%
	100.00	100.12%

Wurde die untere Schicht in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen, so erstarrte sie fast gänzlich amorph als ein tief violett-schwarzes klares Glas, welches von den geringen kristallisierten Partikeln mechanisch getrennt werden konnte. Die Analyse ergab:

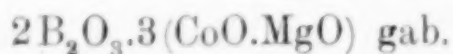
CoO	53.77%
B_2O_3	46.53%

Das Glas enthielt demnach etwas weniger Borsäureanhydrid, als der Zusammensetzung des Metaborats (mit 51.72% CoO) entsprechen würde. Es war als eine unterkühlte Lösung von B_2O_3 in $2\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ zu betrachten. Sein spezifisches Gewicht war größer als das des kristallinen Konglomerates.

OUVRARD (7) hat bei der Herstellung einiger Orthoborate bei Kobalt wider sein Erwarten außer dem Kobaltorthoborat $3\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, einem hellrosa Körper, auch die Verbindung $2\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ erhalten. Derselbe war violett, doppelbrechend, die Auslöschungsrichtung etwa 26° gegen die Längsachse gedreht; bei den von mir hergestellten

Kristallen betrug dieser Winkel im Mittel von 16 Messungen nur 22° , doch waren die Bestimmungen wegen der schlechten Ausbildung der Kristalle ungenau.

EBELMEN hat nach MALLARDS (5) Angabe aus dem Schmelzfluß isomorphe Mischungen von Kobalt und Magnesiumborat als triklone Kristalle hergestellt, denen er die Formel:



MALLARD folgert daraus die Existenz des Körpers $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CoO}$. Da aber, wie weiter oben ausgeführt, der Körper $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO}$ in Wahrheit als $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$ zu betrachten sein dürfte, so wird auch dem isomorphen Kobaltborat die Formel $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CoO}$ und der EBELMENSchen Mischung die Formel $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{CoO} \cdot \text{MgO})$ zu geben sein.

Es existieren nach alledem vom Kobaltoxydul in vollständiger Analogie mit dem Magnesiumoxyd die beiden Borate $3\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und $2\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

3. Nickeloxydul und Borsäureanhydrid.

Beim Nickeloxydul lagen die Verhältnisse genau so wie beim Kobaltoxydul. Die obere Schicht war glasig, trübe und gelbgrün, die untere schön grün und kristallinisch. Diese hatte die Zusammensetzung:

CoO	58.72%
B ₂ O ₃	41.49%

Die Menge des aus der unteren Schicht durch Wasser ausziehbaren Borsäureanhydrids betrug 25.86%, die Zusammensetzung der zurückbleibenden Kristalle entsprach der Formel $2\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Berechnet:		Gefunden:
NiO	51.59	52.03%
B ₂ O ₃	48.41	48.11%

Diese Kristalle waren noch härter als die entsprechenden beim Kobalt und wurden von konzentrierten Säuren auch beim Kochen außerordentlich langsam angegriffen.

Zwecks Analyse der Substanz konnte deshalb hier nur so verfahren werden, daß unter Benutzung einer Vorlage mit Kalilauge und eines Rückfluskkühlers mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure zuerst die Lösung vollzogen, dann nach Entfernung des Kühlers zur

Trockne abdestilliert und im Destillat die mit den Salzsäuredämpfen übergegangene Borsäure durch Titration bestimmt wurde. Die übrige Borsäure und das Oxyd wurden dann wie bislang weiter ermittelt.

OUVRARD (7) hat ferner das Nickelorthoborat $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ kristallisiert erhalten.

Es liegen also auch beim Nickeloxydul die beiden Borate $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und $2\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ vor.

4. Die Oxyde des Eisens und Borsäureanhydrid.

Ein reines Eisenoxydulborat aus Eisenoxydul und Borsäureanhydrid herzustellen, gelang nicht. Es trat, trotzdem die Schmelzung im bedeckten Tiegel im Wasserstoffstrom ausgeführt wurde, stets weitgehende Oxydation ein.

Die Schmelze zerfiel auch hier in zwei Schichten.

Die obere war schwarzes, trübes Borsäureglas, die untere gleichfalls schwarz und inhomogen, Kristalle und Borsäureglas enthaltend.

Die Zusammensetzung der Kristalle kam der Formel $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ sehr nahe, war jedoch nicht ganz konstant. Auch ergab genaue mikroskopische Prüfung, daß die Kristallmasse wohl ungleichartige Individuen enthielt.

Bei sehr langem Schmelzen von Eisenoxyd mit Borsäureanhydrid unter Luftzutritt wurde gleichfalls Lösung erzielt. Dabei trat partielle Reduktion zu Eisenoxydul ein. Am Boden der Schmelze befand sich nach dem Erkalten eine schwarze Kristallmasse, deren Zusammensetzung der aus dem Oxydul gewonnenen recht nahe kam.

5. Kupferoxyd und Borsäureanhydrid.

Über das Verhalten der Oxyde des Kupfers gegenüber dem Borsäureanhydrid ist schon in einer früheren Arbeit (25) berichtet worden.

Die untere Schicht enthält nach der Abkühlung Kristalle des Metaborats CuB_2O_4 .

Der Gesamtgehalt der unteren Schicht an Borsäureanhydrid betrug etwa 52%.¹

¹ Genau war er nicht zu bestimmen, da bei der Darstellung des Präparates ein partieller Zerfall unter Abgabe von Sauerstoff und Borsäureanhydrid sich nicht vermeiden ließ.

6. Zinkoxyd und Borsäureanhydrid.

Aus der Auflösung von Zinkoxyd in geschmolzenem Borsäureanhydrid erhielt man nach dem Erkalten beide Schichten glasig. Die obere Schicht löste sich in Wasser leicht bis auf geringe Flocken. Die untere Schicht war glasklar, blassblau, leicht in verdünnten Säuren löslich. Sie enthielt 53.39% Oxyd und 46.66% Borsäureanhydrid. Die Zusammensetzung entsprach fast genau der des Metaborats mit 53.76% ZnO und 46.24% B₂O₃. Eine Kristallisation dieser Schicht herbeizuführen gelang auf keine Weise, weder durch sehr langsames Abkühlen noch durch ebensolches Erhitzen.

Man konnte den Gehalt an Oxyd stark vermehren, ohne daß eine Kristallisation erzielt werden konnte. Erst bei Konzentrationen, welche der Formel 3ZnO.2B₂O₃ nahe kamen, konnten Kristalle erhalten werden. Dasselbe Verhalten beobachtete auch LE CHATELIER (6). Er fand, daß den so erhaltenen, von glasiger Substanz umgebenen Kristallen die Formel eines Sesquiborats 3ZnO.2B₂O₃ zukam. Er beschreibt sie als das einzige, gegen verdünnte Säuren beständige Borat des Zinks.

Außer von diesem ist das Orthoborat von OUVARD (7) erhalten worden.

7. Kadmiumoxyd und Borsäureanhydrid.

Die durch Zusammenschmelzen von Kadmiumoxyd mit Borsäureanhydrid erhaltenen zwei Schichten erstarrten wie bei Zinkoxyd beide glasig. Nach dem Erkalten war die obere trüb, in Wasser leicht löslich unter Zurücklassung einer minimalen Trübung. Die untere erstarrte als ein vollkommen klares Glas. Die Analyse ergab:

CdO	62.68%
B ₂ O ₃	37.55%

Es gelang weder durch langsamstes Abkühlen noch durch langsamstes Erhitzen, dieses Glas zur Kristallisation zu bringen. Erst durch Hinzufügen von mehr Kadmiumoxyd, bis der Gehalt der Schmelze an diesem etwa 63.5% betrug, bildeten sich bei der Abkühlung Kristallkerne, die zuerst schnell, dann immer langsamer wuchsen, bis zuletzt die Kristallisation gänzlich aufhörte. Diese Erscheinung schien ihre Ursache zu haben in dem höheren Gehalt

der Kristalle an Oxyd, woraus eine beständige Anreicherung der Grenzschicht der Kristallisation mit Borsäureanhydrid folgt.

Es gelang, die Kristalle mechanisch von dem Glase, in das sie eingebettet lagen, zu trennen. Die Analyse ergab die Formel des Metaborats $\text{CdO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Berechnet:		Gefunden:
CdO	64.66	64.53 %
B_2O_3	35.34	35.22 %

Wurde der Gehalt der Schmelze an Oxyd noch weiter erhöht, bis die Zusammensetzung des Metaborats erreicht war, so trat bei der Abkühlung vollständige Kristallisation ein, ohne daß zwischen den Kristallen Glas blieb. Die Kristallisation vollzog sich dann von etwa acht Kernen pro Kubikzentimeter aus mit einer maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit von 2 mm/min.

Das Orthoborat ist von OUVARD (7) erhalten worden.

8. Baryumoxyd und Borsäureanhydrid.

Baryumoxyd mit mehr als zwei Gewichtsteilen Borsäureanhydrid zusammengeschmolzen, lieferte ebenfalls zwei Schichten. Die obere Schicht war trübe und in Wasser klar löslich. Die titrimetrische Analyse ergab aber einen Gehalt von 7.02 % Baryumoxyd. Die untere Schicht war glasklar. Es gelang nicht, dieselbe zur Kristallisation zu bringen. Sie enthielt 63.20 % Borsäureanhydrid und 36.91 % Baryumoxyd, somit auf ein BaO mehr als drei Moleküle (gleich 9 Äquivalenten) B_2O_3 .

OUVARD (8) hat das Baryumorthoborat erhalten, BENEDIKT (12) das Metaborat. Mehrere Borate werden von DITTE (3) angegeben, jedoch von LE CHATELIER (6) zum Teil bestritten. Ich habe deshalb eine Untersuchung des Schmelzdiagrammes der Mischungen Baryumoxyd-Borsäureanhydrid unternommen, über die in kurzem berichtet werden wird.

9. Calciumoxyd mit Borsäureanhydrid und

10. Strontium mit Borsäureanhydrid.

Calciumoxyd und Strontiumoxyd verhielten sich, mit überschüssiger Borsäure geschmolzen, fast gleich. Die oberen Schichten

waren nur leicht getrübt und im Wasser klar löslich. Durch Titration dieser Lösungen ergab sich aber, daß die oberen Schichten, wie bei der Schmelze von Baryumoxyd mit Borsäureanhydrid, beträchtliche Mengen der alkalischen Erde enthielten, und zwar:

$$\begin{array}{l} 0.95 \% \text{ CaO} \\ 2.43 \% \text{ SrO} \end{array}$$

Die unteren Schichten waren glasklar. Von verdünnten Säuren wurden sie sehr rasch gelöst. Ihre Zusammensetzung wurde durch Titration gefunden zu

$$\begin{array}{ccc} 23.93 \% \text{ CaO} & & 39.37 \% \text{ SrO} \\ 76.72 \% \text{ B}_2\text{O}_3 & \text{und} & 60.94 \% \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$$

Bei beiden übertraf der Gehalt an Borsäureanhydrid noch denjenigen des Biborats.

Es gelang durch Erhitzen der glasigen Substanz, — bei Calciumborat in einigen Minuten, bei Strontiumborat in mehreren Tagen — dieselben zu entglasen. Aus diesen Massen lösten sich in fein geriebenem Zustande beim Kochen 14.5 % bzw. 4.72 % Borsäureanhydrid aus.

Die zurückgebliebenen Kristalle hatten die Formeln:

Berechnet:		Gefunden:
CaO	28.58	27.94 %
B ₂ O ₃	71.42	72.02
SrO	42.45	42.15
B ₂ O ₃	57.55	57.81

Die Borate 3CaO.B₂O₃, 3SrO.B₂O₃ sind von OUVARD (8) CaO.B₂O₃ und SrO.B₂O₃ von BENEDIKT (12) und DITTE (3, 4) erhalten worden, welch letzterer auch einige andere Borate von Calcium und Strontium angibt, denen jedoch LE CHATELIER (6) den Charakter von Verbindungen abspricht. Auch über diese Frage wird von mir in folge berichtet werden.

11. Die Oxyde des Mangans und Borsäureanhydrid.

Mangankarbonat wurde in schmelzendes Borsäureanhydrid in kleinen Portionen eingetragen. Es löste sich rasch unter Abgabe seiner Kohlensäure. Die Schmelze schied sich in zwei Schichten. Die obere Schicht war weiß und stark getrübt.

Die untere Schicht war kaffeebraun und ganz klar, in Wasser nicht, aber in verdünnten Säuren beim Kochen leicht löslich.

Die Analyse wurde sowohl nach der Destillationsmethode (I) ausgeführt als auch durch Titration (II), indem eine Probe der Substanz in Schwefelsäure gelöst und nach Neutralisation der Lösung und Zufügung von Zinksulfat mit $\frac{1}{10}$ n. Kaliumpermanganat titriert wurde. Durch einen Vorversuch war jodometrisch die Abwesenheit von höheren Oxyden des Mangans erwiesen worden.

Es ergab sich:

	I.	II.	
MnO	27.58	27.10	27.19
B ₂ O ₃	62.74	62.90	63.03

Wurde die untere Schicht auf der Bunsenflamme bis zur Erweichung erhitzt, so entglaste die Masse unter schwachem Erglühen; sie war dann hellbraunrosa. Dem fein zerriebenen Pulver entzog Wasser Borsäure, deren Menge durch Titration zu 6.64 % gefunden wurde.

Die zurückbleibenden Kristalle hatten die Formel des Biborats $\text{MnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

	Berechnet:	Gefunden:
MnO	33.64	34.01
B ₂ O ₃	66.36	65.55

Das Manganborat zeigte also große Analogie mit dem Calciumborat und Strontiumborat.

An borsäurereicheren Verbindungen sind bislang hergestellt worden das Manganorthoborat $3\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ von EBELMEN (5) und OUVARD (7), Mangansesquiborat $3\text{MnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ¹ von EBELMEN (5) und das Metaborat von mir durch Zusammenschmelzen der Komponenten in berechneten Mengen. Bei der Abkühlung kristallisierte die Masse in langen rosa Nadeln mit einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 1.0 cm/min. bei 850°, der Schmelzpunkt beträgt 920°. Die langen Nadeln zeigten deutlich Spaltbarkeit in Richtung der Längsachse und in zwei Richtungen, welche gegen dieselbe um 42 und 134° gedreht waren. Die Kristalle waren

¹ Das Salz soll isomorph mit dem als $3\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ fälschlich angesehenen Magnesiaborat sein, und ist deshalb vielleicht analog diesem in Wahrheit das Pyroborat: $2\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, wie aus ganz denselben Erwägungen folgt, welche weiter oben beim Kobaltborat angestellt wurden, s. S. 240.

doppelbrechend, die Auslöschungsrichtung um 35° gegen die Längsachse gedreht. Bei rascher Abkühlung resultierte ein braunes Glas, das bei vorsichtigem Erhitzen auf Erweichungstemperatur entglaste, dabei wieder schönrosa Farbe annehmend.

Um auch über das Verhalten der höheren Oxyde des Mangans Aufschluß zu erhalten, wurde Mangandioxydhydrat (von bekanntem Gehalt an Wasser, Manganoxydul und abgebarem Sauerstoff) bei 1250° geglüht. Der glühbeständige Rückstand ergab sich aus dem Gewicht als Mn_3O_4 und wurde durch jodometrische Analyse als solches bestätigt. (Reaktionsfähiger Sauerstoff:

Berechnet: 6.98 %
Gefunden: 6.91 %)

Das Manganoxyduloxyd gab weiteren Sauerstoff auch bei stundenlangem Glühen nicht ab. Setzte man aber dem Mangandioxyd Borsäure zu, so trat unter stürmischer Sauerstoffentwicklung Reduktion zu Manganoxydul ein. Man gelangte zu demselben Produkt, wie bei der Verwendung des Manganokarbonats. Nur die letzten Spuren von Manganioxyd erhielten sich sehr lange. Sie verrieten sich durch die rotviolette Farbe der Lösung der Substanz in Schwefelsäure, und durch Spuren jodometrisch nachweisbaren Sauerstoffs.

Im Gegensatz zu dem mit Hilfe von Manganokarbonat erhaltenen Produkt, war bei dem aus höheren Oxyden dargestellten, die obere Schicht nicht weiß, sondern bräunlichviolett und die untere Schicht nicht scharf von der oberen geschieden, durch tagelanges Kochen mit Wasser vollständig unter Zurücklassung brauner Flocken zersetzbar.

Borate bildet also auf diesem Wege nur das zweiwertige Mangan.

12. Ceroxyd und Borsäureanhydrid.

Ceriumoxalat¹ wurde in geschmolzenes Borsäureanhydrid eingetragen und im Kohlensäurestrom zusammengeschmolzen. Das Ceroxyd wurde rasch gelöst unter Bildung zweier Schichten, die beide glasig waren.

Die obere Schicht war graubraun gefärbt. Sie zerfiel leicht mit Wasser unter Hinterlassung eines flockigen Rückstandes, dessen Gewicht nur 0.21 % der zur Probe verwendeten Menge betrug.

Die untere Schicht war schwarzbraun und vollständig klar. Sie

¹ Die seltenen Erden wurden von DROSSBACH u. Co. bezogen.

wurde fein gepulvert und nach dem Destillationsverfahren analysiert. Der Rückstand wurde als Sulfat zur Wägung gebracht.

So wurden gefunden:

Ce_2O_3	60.45 %
B_2O_3	40.82 %

Wurde die untere Schicht über dem Bunsenbrenner mehrere Stunden lang bis zum beginnenden Weichwerden erhitzt, so entglaste sie. Der fein gepulverten Masse wurden dann 2.02 % Borsäureanhydrid durch Wasser entzogen. Die zurückbleibenden Kristalle hatten die Formel des Metaborats $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$.

Berechnet:		Gefunden:
Ce_2O_3	61.20 %	61.85 %
B_2O_3	38.80 %	38.41 %

Da HOLM (23) angibt, durch Schmelzen von 5 g CeO_2 mit 20 g B_2O_3 im Petroleumofen auch ein Ceriborat $\text{CeO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ mit 71.18 % Ce_2O_3 erhalten zu haben, habe ich auch in dieser Richtung Versuche angestellt.

Ich glühte Cerdioxyd eine halbe Stunde lang bei 1350° über dem Gebläse und fand, daß hierbei schon vollständige Reduktion zu Ceroxyd eintrat, wie durch jodometrische Prüfung erwiesen wurde.

Bei Zusatz eines Überschusses von Borsäureanhydrid ging die Sauerstoffabgabe sehr rasch und vollständig vor sich, und ich erhielt dasselbe Ceroborat in zwei Schichten wie zuvor aus Cerooxalat, nur war die obere Schicht ein wenig dunkler.

In der unteren Schicht konnte kein Dioxyd nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung derselben war identisch mit derjenigen des aus dem Ceroxalat gewonnenen Produktes.

13. Neodymoxyd und Borsäureanhydrid.
14. Praseodymoxyd und Borsäureanhydrid.
15. Lanthanoxyd und Borsäureanhydrid.
16. Samariumoxyd und Borsäureanhydrid.
17. Gadolinioxyd und Borsäureanhydrid.

Ganz analog wie Ceroxyd verhalten sich Neodymoxyd,¹ Praseodymoxyd, Lanthanoxyd, Samariumoxyd und Gadolinioxyd.

¹ Neodym und Praseodym standen nur in ihrem Gemisch als Didymoxalat zur Verfügung. Als Atomgewicht wurde das mittlere von 142 in Rechnung gebracht.

Die Oxalate wurden in die zehnfache Gewichtsmenge geschmolzenen Borsäureanhydrids eingetragen. Sie lösten sich schnell auf. Die Zusammensetzung der Schichten war bei allen fast dieselbe wie beim Cer. Sie ließen sich alle durch tagelanges Erhitzen über dem Rundbrenner entglasen und lieferten dann, soweit die zur Verfügung stehende Menge Substanz eine genaue Analyse ermöglichte, dieselbe Verbindung $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$.

Wegen ihrer großen Übereinstimmung wurden die bei diesen Boraten gefundenen Daten in nachstehender Tabelle vereinigt.

	Farbe der		Oxydgehalt der unteren Schicht in Gew.-Proz.	Oxydgehalt der durch Entglasung gew. Kristalle	
	unteren Schicht	oberen Schicht		Gew.-Proz.	Äquiv.-Proz.
Cer	dunkel- braun	milchig grau	60.45	61.85	25.11
Didym	violett- rosa	milchig weifs	60.62	62.47	25.08
Lanthan	klar farblos	milchig weifs	60.11	61.2	25.3
Samarium	klar blafs-gelb	fast klar farblos durchsichtig	62.17	—	—
Gadolinium	klar blafs-gelb	fast klar farblos durchsichtig	63.2	—	—

Der Oxydgehalt der durch Entglasung der unteren Schicht gewonnenen Kristalle ist in Äquivalentprozente umgerechnet worden. Das reine Metaborat würde 25 % Oxyd enthalten. Es wurde in allen Fällen etwas mehr gefunden, wahrscheinlich weil es nicht gelang, die Entglasung vollständig zu Ende zu führen und daher zwischen den Kristallen noch etwas Glas übrig blieb.

Hervorzuheben ist, daß die Schmelzen von Samarium und Gadolinium die einzigen waren, bei denen die obere Schicht fast klar war.

Ferner ist noch ein basisches Lanthanborat von der Formel $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ von NORDENSKJÖLD (16) erhalten worden durch Zusammenschmelzen von Borax und Lanthanoxyd im Porzellanofen. Versuche auf demselben Wege das entsprechende Didymsalz zu erhalten, ergaben schwankende Resultate.

Zusammenstellung:

Rechnet man die Gewichtsprozentgehalte der unteren Schichten an den betreffenden Oxyden in Äquivalentprocente um, so gelangt man zu einem sehr anschaulichen Vergleich. Die Oxyde reihen sich dann in der Weise aneinander, wie nebenstehende Tabelle zeigt:

	Äquivalentprocente an Oxyd in %	Gewichtsprocente an Oxyd in %
Nickelborat . . .	30.77	58.72
Kobaltborat . . .	26.53	53.77
Gadoliniumborat . .	25.00	63.02
Samariumborat . .	24.81	62.17
Zinkborat . . .	24.75	53.39
Cerborat . . .	24.57	60.45
Didymborat . . .	24.56	60.62
Lanthanborat . .	24.39	60.11
Kupferborat . . .	24	52
Kadmiumborat . .	23.42	62.68
Magnesiumborat . .	23.31	34.45
Strontiumborat . .	12.71	39.37
Calciumborat . .	11.57	23.93
Manganborat . .	10.90	27.15
Baryumborat . .	8.17	36.91

In der zweiten Spalte ist jedem Borat der Gehalt der unteren Schicht an Oxyd in Gewichtsprozenten beigelegt.

Eine graphische Übersicht der Resultate gestattet Figur 4.

Jedem einzelnen der 15¹ in diese Gruppe gehörigen Oxyde ist je eine horizontale Linie beigelegt, auf welcher die Konzentrationen seiner Mischung mit Borsäureanhydrid von der äquivalenten (50 Äquivalentprozent von jeder Komponente) bis zu reinem Borsäureanhydrid aufgetragen sind.

In jeder Mischungsreihe sind die bereits dargestellten Borate, deren Existenz als erwiesen anzusehen ist, durch einen starken Querstrich bezeichnet.² Das Konzentrationsintervall, innerhalb dessen bei Schmelzung Zerfall in zwei Schichten eintritt, entspricht der Länge und Lage der eingezeichneten zweispitzigen Pfeile. Den Spitzen der Pfeile entsprechen die Konzentrationen der beiden bei

¹ FeO ist wegen der ungenauen Resultate fortgelassen, Praesodym und Neodym sind in Mischung als Didym betrachtet.

² Bei den alkalischen Erden sind auch, unter Voraussnahme der später mitzuteilenden Resultate einer weiteren Arbeit, die von mir mit Hilfe des Schmelzdiagrammes erwiesenen Borate eingezeichnet worden.

Mischbarkeit von Boraten mit Borsäureanhydrid bei 1400°

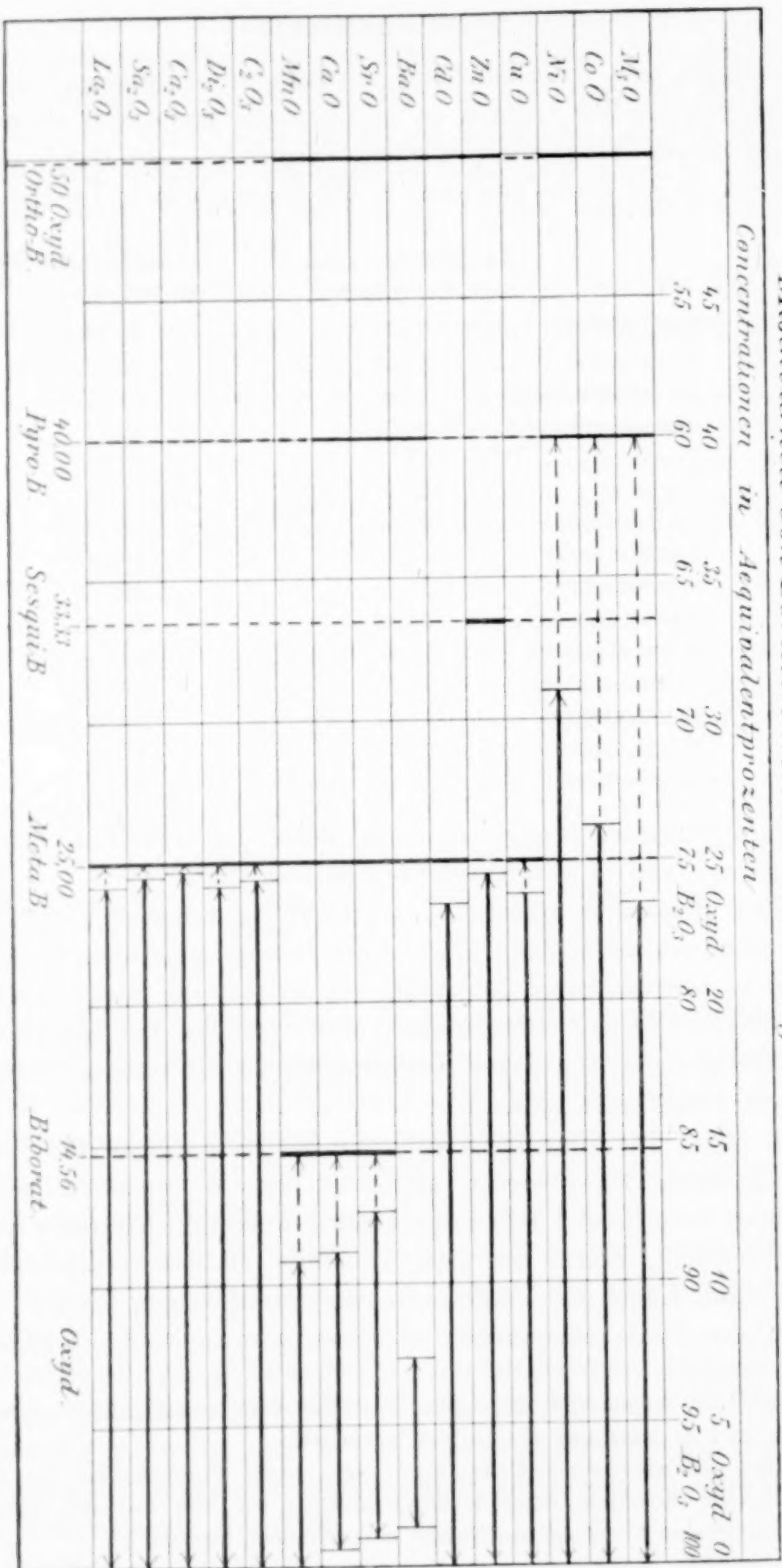


Fig. 4.

1200° miteinander im Gleichgewicht befindlichen Schichten (Konzentration a und b in Figur 2, S. 229).

Dort, wo bei der Abkühlung der unteren Schicht Zerfall in ein kristallisiertes Borat und freies Borsäureanhydrid eintritt, sind die Pfeile gestrichelt bis zur Konzentration der betreffenden Kristalle verlängert worden.

Danach vermögen kristallisierte Metaborate nur Magnesium, Kobalt, Nickel und Zink nicht zu geben.

Die Konzentration der unteren Schicht liegt in den weitaus meisten Fällen der Zusammensetzung des Metaborats mit 25 Äquivalentprozenten Oxyd sehr nahe. Nur fünf Oxyde schliessen sich dieser Regel nicht an:

1. Beim Nickeloxydul enthält die untere Schicht 30.77 Äquivalentprocente Oxyd, wodurch das Nickeloxydul eine ganz isolierte Stellung erhält.

2. Bei den alkalischen Erden und dem Manganoxydul ist der Oxydgehalt der unteren Schicht noch geringer, als der Zusammensetzung des Biborats entsprechen würde.

Gleichzeitig sind, ihrer stark basischen Natur entsprechend, die Oxyde Kalk, Strontian und Baryt, die einzigen, bei denen die obere Schicht einen erheblichen Oxydgehalt aufweist. Derselbe beträgt bei diesen dreien:

	Äquivalentprocente Oxyd
CaO	0.39
SrO	0.56
BaO	1.14.

Das kleinste Entmischungsintervall besitzt das System BaO — B₂O₃, in guter Übereinstimmung mit der stärkst basischen Natur dieses Oxyds.

Die Einordnung der Oxyde in die eingangs erklärten drei Gruppen zeigt wenig Übereinstimmung mit der Stellung der betreffenden Elemente im periodischen System. Nur die erste Gruppe meiner Einteilung deckt sich mit Ausnahme von Kupfer und Gold mit der ersten Gruppe des periodischen Systems von MENDELEJEFF.

Im übrigen zeigt beispielsweise die Reihe Silicium, Titan, Zirkon, Cer, Thor folgendes Verhalten: SiO₂ wird durch geschmolzenes Borsäureanhydrid nicht gelöst, TiO₂ wird gelöst und gibt nach dem Erkalten eine Emulsion; ZrO₂ wird nicht gelöst; CeO₂ wird rasch gelöst unter Reduktion zu Ce₂O₃ und Bildung von zwei Schichten. ThO₂ wird wiederum nicht gelöst.

Auch die Wertigkeit der Oxyde zeigt kaum Analogieen mit dem Verhalten derselben zu geschmolzenem Borsäureanhydrid. Unter den zweiwertigen Oxyden zeichnet sich das Berylliumoxyd durch seine Unlöslichkeit in Borsäureanhydrid aus. Von den dreiwertigen sind Chromoxyd, Thonerde und die Yttererden unlöslich, Arsen- trioxyd, Antimontrioxyd und die Ceritererden leicht löslich.

Die Angaben von BURGESS und HOLT (24) über das Verhalten der Metalloxyde zu Borsäureanhydrid dürften nach den Resultaten meiner Arbeit etwas anders zu verstehen sein. Die Verfasser der erwähnten Arbeit sagen: Die Karbonate von Li, Na, K, Cs, Rb, Tl lösen sich in Borsäureanhydrid in allen Verhältnissen „bis zur Sättigung“ (?), in dem sie klare Gläser liefern. Bei sehr hohem Oxydgehalt wird das Glas trübe. Richtiger gesagt wäre wohl: . . . kristallisieren die Schmelzen bei der Abkühlung. Die Verfasser fahren fort: Die Oxyde von Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mg, Mn sind, in kleinen Mengen, in schmelzendes Borsäureanhydrid eingetragen, unlöslich, bei mehr Oxydzusatz lösen sie sich zu klaren Gläsern, bei noch höherem Oxydgehalt erhält man dann wieder trübe Massen. Dies ist nach meinen Untersuchungen so zu verstehen, daß diese Oxyde, in kleinen Mengen dem Borsäureanhydrid zugesetzt, keine homogenen Lösungen, sondern zwei Schichten ergeben, bei geringerem Borsäureanhydridgehalt, klare Gläser, bei noch geringerem kristallisierte Borate. Wenn weiter die Verfasser die Oxyde von Ce, Ni, Co, Fe als ganz unlöslich in Borsäureanhydrid bezeichnen, so kann dies wohl nur so erklärt werden, daß die Verfasser der in Rede stehenden Arbeit, die nach dem Erkalten der betreffenden Schmelzen vorgefundenen amorphen oder kristallisierten unteren Schichten, für das während der Schmelzung ungelöst sich absetzende Oxyd angesehen haben.

Für die Darstellung zahlreicher kristallisierter Borate ist folgendes

Ergebnis der Arbeit

von Bedeutung:

Es wurde festgestellt, daß eine große Anzahl von Oxyden beim Schmelzen mit überschüssigem Borsäureanhydrid (bis zu 1400°) zwei Flüssigkeitsschichten gibt. Die obere von diesen enthält in den meisten Fällen fast reines Borsäureanhydrid, die untere ein flüssiges Borat mit einem Überschuss von Borsäureanhydrid. Fast alle unteren Schichten konnten zur Kristallisation gebracht werden, wobei sich

kristallisierte Borate verschiedener Formeln ausschieden, während zwischen den Kristallen oxydarmes Borsäureglas sich bildete.

Hieraus folgt eine einfache Darstellungsmethode einer Anzahl kristallisierter Borate: nämlich der Metaborate von Kupferoxyd, Ceroxyd, Neodymoxyd, Praesodymoxyd, Lanthanoxyd, Gadoliniumoxyd und Samariumoxyd, der Pyroborate von Magnesiumoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, der Biborate von Calcium, Strontium und Mangan: Man schmilzt diese Oxyde mit etwa dem Zehnfachen der äquivalenten Menge von Borsäureanhydrid zusammen, ruft durch langsame Abkühlung, resp. Wiedererhitzen der unteren Schicht Kristallisation hervor und zieht die erhaltenen Schmelzen nach dem Erkalten mit Wasser aus, wobei die Kristalle rein hinterbleiben.

Herrn Professor Dr. TAMMANN spreche ich für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank aus.

Literatur.

1. EBELMEN, *Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 34.
2. LE ROUX, *Compt. rend.* **64**, 126.
3. DITTE, *Compt. rend.* **77**, 785. 893.
4. DITTE, *Compt. rend.* **80**, 490. 561.
5. MALLARD, *Ann. des Mines*, Nov.—Dez. 1887.
6. LE CHATELIER, *Compt. rend.* **113**, 1034.
7. OUVRARD, *Compt. rend.* **130**, 172, 335.
8. OUVRARD, *Compt. rend.* **132**, 275.
9. BLOUNT, *Chem. News* **54**, 208.
10. GUYARD, *Bull. Soc. Chim.* [2] **25**, 58. 351.
11. HARTLEY, *Chem. News* **66**, 313.
12. BENEDIKT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **7**, 703.
13. FARADAY, *Pogg. Ann.* **18**, 561.
14. HEINZ u. RICHTER, *Pogg. Ann.* **110**, 613.
15. NORDENSKJÖLD u. CHYDENIUS, *Pogg. Ann.* **110**, 642.
16. NORDENSKJÖLD, *Pogg. Ann.* **114**, 618.
17. MENDINI, *Bull. Chim. Farm.* **34**, 705.
18. CLASSEN, *Ausgew. Methoden der anal. Chemie*, Bd. II, S. 595.
19. ROSENBLADT, *Zeitschr. analyt. Chem.* **26**, 18.
20. THADDEEFF, *Zeitschr. analyt. Chem.* **36**, 568.
21. GOOCH, *Chem. News* **55**, 7.
22. GOOCH und JONES, *Z. anorg. Chem.* **19**, 417.
23. HOLM, *Doktordissertation über Cerverbindungen*, München 1902.
24. BURGESS und HOLT, *Proc. Chem. Soc.* **19**, 221.
25. GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **38**, 456.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

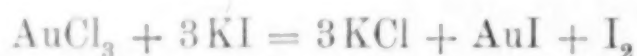
Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1904.

Die Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Goldmengen.

Von

RALPH N. MAXSON.¹

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium haben GOOCH und MORLEY² gezeigt, daß die auf die Reaktion



basierte Methode zur Bestimmung geringer Goldmengen gute Resultate gibt. Neuerdings hat RUPP³ nachzuweisen versucht, daß das erwähnte Verfahren ungenau ist und daß man das Gold zweckmäßiger durch Reduktion mit Arsentrionydlösung und Titration des nicht verbrauchten Arsentrionyds mit Jodlösung bestimmt. Bei einer Nachprüfung beider Methoden⁴ konnte ich die Resultate von GOOCH und MORLEY bestätigen; es gelang mir aber nicht, Goldmengen von gleicher Größenordnung nach dem RUPPschen Verfahren auch nur mit annähernd derselben Genauigkeit zu bestimmen.

RUPP⁵ hat nun jüngst zugegeben, daß seine Methode bei der Bestimmung nur weniger Milligramme Gold keine genauen Resultate gibt; weiterhin diskutierte er die Absurdität des Versuches, volumetrisch Zehntel und Hundertstel von Milligrammen eines Stoffes zu bestimmen, — und dies angesichts der bis auf Tausendstel Milligramme angegebenen Resultate in seiner eigenen früheren Mitteilung.

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 8, (1899), 261.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 2011.

⁴ *Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 16 (1903), 155.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 3961.

Mit RUPP bin ich vollständig einig darüber, daß es absurd ist, die Bestimmung von Stoffmengen nach Zehntel und Hundertstel Milligrammen mit n./2-Lösungen von Arsentrioxyd zu versuchen, wie er es getan hat bei drei von den sechs Versuchen, auf die er sein Verfahren basierte; andererseits aber bin ich der Meinung, daß es mit Standlösungen von geeigneter Verdünnung für einen geschickten Analytiker durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt, Stoffmengen bis auf Zehntel und Hundertstel Milligramme zu bestimmen.

Bei Anwendung von $\frac{1}{100}$ n. Jod- und Thiosulfatlösungen erhielten GOOCH und MORLEY bei 12 Bestimmungen Resultate mit einem mittleren Fehler von $\frac{5}{100}$ mg zwischen den Grenzen $+\frac{3}{100}$ mg und $-\frac{10}{100}$ mg; ein einziger kleiner geteilter Tropfen der Jod- und der Thiosulfatlösung reichten hin, die Stärke sofort zu bläuen oder zu entfärben.

Bei Anwendung einer $\frac{1}{1000}$ n. Jodlösung war es erforderlich, der benutzten Flüssigkeit zuerst 0.1 ccm Jodlösung zuzusetzen, damit der erste kleine Goldtropfen die Stärkereaktion hervorrief. Dies war eine vollkommen definierte Korrektur, die $\frac{1}{100}$ mg Gold entsprach. Bei Anwendung von $\frac{1}{1000}$ n. Lösungen wurde mit dieser Korrektur bei 10 Versuchen ein mittlerer Fehler von weniger als $\frac{4}{1000}$ mg erhalten zwischen den Grenzen $+\frac{2}{100}$ mg und $-\frac{29}{1000}$ mg; bei einer anderen Versuchsreihe mit reiner Goldfolie, die in Chlorwasser gelöst und dann in der beschriebenen Weise weiter behandelt wurde, betrug der mittlere Fehler von 14 Bestimmungen $+\frac{2}{1000}$ mg zwischen den Grenzen $+\frac{1}{100}$ mg und $-\frac{8}{1000}$ mg. Dies ist keine Theorie; es ist das Ergebnis von Versuchen. Volumetrische Lösungen können hier $\frac{1}{100}$ mg Gold oder noch weniger anzeigen. Ist es absurder, Gold in dieser Weise zu bestimmen, als es auf einer analytischen Wage zu wägen, die $\frac{1}{100}$ mg anzeigt? Um konsequent zu sein, müßte RUPP in seine absprechende Beurteilung alle Verfahren, gravimetrische und volumetrische, einschließen.

Die Tatsache, daß bei einigen von GOOCH und MORLEY ausgeführten Versuchen mit kleinen Goldmengen große prozentische Fehler vorhanden sind, wird von RUPP gleichfalls zum Gegenstand der Kritik gemacht.

Wie ich bereits früher bemerkt habe, besitzt jeder analytische Prozeß einen bestimmten unvermeidlichen Fehler und deswegen wird der prozentische Fehler stark zunehmen, wenn wir uns der Grenze der Zuverlässigkeit des Verfahrens nähern. Dieses Anwachsen des prozentischen Fehlers kann jedoch unter keinen Um-

ständen als Grund betrachtet werden, kleine Substanzmengen bei der gravimetrischen oder volumetrischen Analyse zu vernachlässigen. Dafs die gewöhnliche analytische Wage nur auf $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ mg empfindlich ist, gibt doch keinen Grund, auf die Wägung von Zehntel oder Hundertstel Milligramm zu verzichten, obwohl bei solchen Wägungen der prozentische Fehler sehr grofs ist.

Aufser diesen völlig unberechtigten Aussetzungen macht RUPP einige Bemerkungen, auf die ich zunächst eingehen möchte.

Auf RUPPS Feststellung, dafs bei verdünnten Lösungen der Stärkeindikator nicht mehr zuverlässig ist, genügt es zu erwidern, dafs erfahrungsgemäfs ein kleiner Tropfen einer 100 n. Jodlösung die Stärkereaktion in Lösungen von der angegebenen Konzentration hervorruft; bei n./1000-Lösungen mufs allerdings 0.1 ccm Jodlösung, äquivalent $\frac{1}{100}$ mg Gold, zur Blaufärbung der Stärke verwendet werden.

RUPP sagt ferner, dafs die Zersetzung des Aurojodids bei dem Verfahren von GOOCH und MORLEY den gröfsten Fehler bedinge; er bezieht sich dabei auf die Handbücher der Chemie, um seine Ansicht zu stützen. Ich kenne keine Handbücher, die das Verhalten von Aurojodid unter den Versuchsbedingungen dieses analytischen Verfahrens besprechen; eine Untersuchung der Reaktion jedoch, die ich früher¹ erwähnt habe, zeigte, dafs das Aurojodid für die analytischen Zwecke hinreichend stabil ist.

Ich hielt es indessen für wichtig genug, weitere Untersuchungen über das Verhalten dieses Salzes unter verschiedenen Versuchsbedingungen auszuführen.

Folgendes Verfahren wurde benutzt, um die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der sich das Aurojodid zersetzt. Eine gemessene Menge Goldlösungen von bekanntem Gehalt wurde in ein Becherglas gebracht und auf das gewünschte Volumen verdünnt. Sodann fügte ich die notwendige Menge einer Lösung von reinem und besonders bereitetem Kaliumjodid hinzu, versetzte mit Stärke und titrierte das freigemachte Jod sofort mit n./100-Thiosulfat, jedoch nur bis zur Rosafärbung, so dafs, ebenso wie bei der wirklichen Analyse, keine Zersetzung des Aurojodids durch überschüssiges Thiosulfat stattfinden konnte.

Die Zeit wurde notiert und dann blieb die Lösung so lange stehen, bis das durch Zersetzung des Aurojodids freigemachte Jod

¹ l. c.

in der Flüssigkeit wieder die Färbung der blauen Jodstärke hervorgerufen hatte. Die in dieser Weise erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die benutzte Goldlösung enthielt 0.00048 g Gold im Kubikzentimeter.

Nr.	Gold in g	KJ in g	Vol. vor Zusatz von Thiosulfat in cem	Zeit, die zur Erzeugung der Blaufärbung erforder- lich ist, in Minuten
1	0.0144	0.20	50	19
2	0.0144	0.20	50	47
3	0.0144	0.20	50	95
4	0.0144	0.20	50	150
5	0.0144	0.20	50	115
6	0.0144	0.20	50	82
7	0.0144	0.20	50	50
8	0.0096	0.08	50	17
9	0.0096	0.08	50	95
10	0.0096	0.08	50	28
11	0.0096	0.08	50	78
12	0.0096	0.08	50	18
13	0.0096	0.08	50	30
14	0.0096	0.08	50	36
15	0.0096	0.08	50	32
16	0.0048	0.05	50	45
17	0.0048	0.05	50	168
18	0.0048	0.05	50	25
19	0.0048	0.05	50	48
20	0.0048	0.05	50	43
21	0.0024	0.05	50	95
22	0.0024	0.05	50	105
23	0.0024	0.05	50	135
24	0.0024	0.05	50	keine Färbung in 3 Stdn.
25	0.0024	0.05	50	" " " 3 "
26	0.0014	0.01	35	130
		0.01	35	75

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Zersetzung des Aurojodids unter den angegebenen Bedingungen nur verhältnismäßig langsam verlief, obgleich Kaliumjodid stets in großem Überschuss vorhanden war. Bei diesen Versuchen durchlief die Färbung verschiedene Stadien von rötlich nach blau, da die benutzte Stärke, wie die meisten Sorten, Hydrolyse erlitten hatte. Die rötliche Farbe

zeigt natürlich¹ das erste Auftreten von überschüssigem Jod an und nicht „unvollendete Titration“, wie RUPP angab.

Wie ich früher gezeigt habe, kann eine vollständige Bestimmung nach GOOCH und MORLEY leicht in 10 Minuten ausgeführt werden; die nach der Bildung von Goldjodid erforderliche Zeit zur Vollen-
dung der Titration beträgt nicht mehr als vier Minuten. Wie sich aus den oben zusammengestellten Versuchen ergibt, beträgt die bis zum Beginn der Zersetzung des Aurojodids verlaufende Zeit mindestens 17 Minuten; in keinem Falle begann die Zersetzung sofort, obgleich ein Überschufs von Kaliumjodid vorhanden war. Besonders zu bemerken ist hierbei noch, daß diese Versuche da beginnen, wo die Titration endigt, so daß die Wahrscheinlichkeit einer Entstehung von Jod durch zu schnelle Zersetzung noch weiter hinausgerückt wird. Die Tatsachen geben demnach durchaus keinen Grund für die Vermutung, daß die Zersetzung von Aurojodid eine konstante Fehlerquelle bei dem Verfahren von GOOCH und MORLEY sei.

Die Genauigkeit der von RUPP vorgeschlagenen Methode braucht nicht weiter erörtert zu werden, weil RUPP bestreitet, daß es wünschenswert sei, weniger als die Milligramme zu bestimmen. Nichtsdestoweniger muß ich auf die Reduktion von Goldchlorid durch Arsentrionyd zurückkommen. RUPP gibt an, daß die Reaktion in saurer Lösung vor sich geht. Wie ich bereits früher mitteilte, war ich nicht imstande, das Gold in Gegenwart freier Säure auszufällen; nach Zusatz von Kaliumkarbonat fand jedoch die Reduktion statt. RUPP setzte zu seiner salzsauren Goldchloridlösung 10 ccm zirka n./2-Arsentrionydlösung hinzu. Diese Lösung ist wahrscheinlich, wie üblich, durch Lösen von Arsentrionyd in Kaliumbikarbonat hergestellt worden. Es ergibt sich demnach die Frage, ob RUPP nicht in seiner Arsentrionydlösung genug saures Karbonat hatte, um die freie Säure zu neutralisieren. Die Tatsache, daß das Gold in 10—15 Minuten ausgefällt wurde, zeigt nach meinen Erfahrungen deutlich, daß die schließlich vorhandene Flüssigkeit alkalisch war. Wenn so durch das Erhitzen einer Lösung von Bikarbonat auf dem Wasserbade Karbonat gebildet wird, das Jod bindet, und dies in der Tat einen Fehler verursacht, so scheint es, daß RUPP den Fehler gemacht hat. — War es aber ein Fehler? Diese Frage schien der Prüfung wert.

Eine n./10-Arsentrionydlösung mit 20 g saurem Kaliumkarbonat

¹ HALE, *Am. Journ. Sc. (Sill)* [4] 13 (1902), 390.

im Liter wurde in der üblichen Weise dargestellt. 22 ccm dieser Lösung wurden abgemessen und mit einer zirka n./10-Jodlösung titriert. Sodann wurden vier Proben von je 22 ccm sorgfältig gemessen, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Jod titriert. Das Volumen der Flüssigkeiten betrug in allen Fällen 75 ccm; die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Angew. Standlösung von As_2O_3 in ccm	Zur Titration ver- brauchte Jodlösg. in ccm	Zur Titration verbrauchte Jod- lösung nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in ccm
22.0	22.08	22.10
22.0	22.07	22.08
22.0	22.08	22.09
22.0	22.07	22.08

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß saures Kaliumkarbonat in der hier bei der Analyse benutzten Konzentration (0.64 g auf 75 ccm) sich beim halbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade nicht derartig zersetzt, daß bei der folgenden Titration merkliche Jodmengen absorbiert werden. Welcher Effekt sich bei den RUPPSchen Versuchen gezeigt hat, kann ich natürlich hier nicht entscheiden, da ich weder die Azidität der Goldlösung noch die Alkalinität der Arsenlösung kenne.

Es ist klar, daß die RUPPSche Kritik durch die Tatsachen nicht gestützt wird. Während die RUPPSche Methode, wie ihr Verfasser jetzt selbst zugibt, für die Bestimmungen kleiner Goldmengen keine Vorteile bietet, hat sich gezeigt, daß das Verfahren von GOOCH und MORLEY genau ist, und in den Händen eines geschickten Analytikers wohl zur Ermittlung sehr kleiner Quantitäten von Gold dienen kann.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1904.

Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd: Ein neues Verfahren zur Darstellung der Tellursäure.

Von

A. GUTBIER und W. WAGENKNECHT.

Bei seinen Untersuchungen über die Tellursäure hatte der eine¹ von uns früher ohne Erfolg versucht, diese interessante Verbindung durch Oxydation von Tellurdioxyd mittels Hydroperoxyd in ammoniakalischer Lösung darzustellen.

P. KÖTHNER² konstatierte zur gleichen Zeit, daß die Tellursäure weder durch Oxydation des Tellurs mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischen oder sauren Lösungen, noch direkt durch Oxydation von Tellur mittels Chromsäure zu erhalten sei; andererseits zeigte er aber, daß das in wässriger Lösung mit Natriumperoxyd behandelte Tellur vollständig zu dem Tellurtrioxyd oxydiert wird, welches in Form seines Natriumsalzes in Lösung geht und nach dem Neutralisieren durch Salpetersäure mittels Alkohol als flockiger Niederschlag fällbar ist. Genannter Forscher hat aber diese Methode nicht verwertet, da das Natriumtellurat von den aus dem Natriumperoxyd stammenden Verunreinigungen, namentlich von Aluminium, nur schwierig zu befreien ist.

Nachdem jetzt von E. MERCK reine, 30 % ige Hydroperoxydlösung im Handel zu beziehen ist, haben wir die oben genannten Versuche wieder aufgenommen und unter Anwendung konzentrierter Alkalilösungen mit der nun näher zu beschreibenden Methode die Tellursäure in befriedigender Ausbeute darstellen können.³

¹ A. GUTBIER, Studien über das Tellur, (Leipzig 1901). *Z. anorg. Chem.* 29, 22; 31, 340; 32, 96.

² P. KÖTHNER, *Lieb. Ann.* 319, 18.

³ Ob sich metallisches Tellur selbst nach der oben beschriebenen Methode zu Tellursäure oxydieren läßt oder nicht, wird eine Untersuchung zeigen, mit welcher gegenwärtig Herr F. RESENSCHECK beschäftigt ist. A. GUTBIER.

1. Oxydation bei Gegenwart von Kalilauge.

In eine 30 %ige wässrige Lösung von reinstem Kaliumhydroxyd wird bei einer Temperatur von 60—70° pulverförmiges Tellurdioxyd eingetragen, worauf zu dem Gemisch eine 15 %ige wässrige Lösung von Hydroperoxyd hinzugefügt wird. Bei dem Aufkochen des Reaktionsgemisches findet eine lebhafte Gasentwicklung statt, während welcher das Tellurdioxyd in Lösung geht.

Man verfährt am besten so, daß man abwechselnd Tellurdioxyd und Hydroperoxyd zugibt; löst sich das Dioxyd auch nach Zugabe größerer Mengen des Oxydationsmittels nicht auf, so fehlt es an Alkali, welches man in 30 %iger Lösung von neuem zuzufügen hat.

Ist das Tellurdioxyd oder das angewandte Alkali nicht ganz rein, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zugabe von Hydroperoxyd grün bis schwarz, ja manchmal tritt sogar eine geringe Fällung ein, die von den Peroxydhydraten der verunreinigenden Elemente herrühren dürfte, die aber immer auch etwas Tellur mit einschließt, da die Fällung nach dem Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt die für das Tellur charakteristische Rotfärbung zeigt!

Wenn die Gesamtmenge des angewandten Tellurdioxyds in Lösung gegangen ist, fügt man noch 10 ccm der 15 %igen Hydroperoxydlösung hinzu und kocht die Flüssigkeit nochmals auf, um sie darauf durch gehärtete Filter abzufiltrieren.

Man läßt die klare Flüssigkeit, die eventuell noch etwas eingengt wird, erkalten und gibt zur Zersetzung der Telluratlösung vorsichtig konzentrierte Salpetersäure zu; ein kurz vor der Neutralisation entstehender käsiger, weißer Niederschlag von Kaliumtellurat geht auf weiteren Zusatz von konzentrierter Salpetersäure, die in starkem Überschuß vorhanden sein muß, in Lösung und während des Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich dann die Tellursäure in schönen Kristallen ab. Diese werden abgesaugt, mit konzentrierter Salpetersäure abgewaschen, darauf in wenig heißem Wasser aufgelöst und mit konzentrierter Salpetersäure wieder ausgefällt.

Nachdem dieser Prozeß noch dreimal wiederholt worden war, wurde die zuletzt ausgeschiedene Kristallmasse auf dem siedenden Wasserbade durch Trocknen von der noch anhängenden Salpetersäure befreit und hierauf noch zwei Mal unter Störung der Kristallisation aus wenig Wasser umkristallisiert.

Eine spektralanalytische Untersuchung eines so gewonnenen Produktes zeigte, daß die Kristalle kalifrei waren.

2. Oxydation bei Gegenwart von Natronlauge.

Das Tellurdioxyd wurde in 30 % iger Natronlauge suspendiert und in der beschriebenen Weise mit Hydroperoxyd oxydiert.

Bei Zugabe des Oxydationsmittels fällt sofort das schwerlösliche Natriumtellurat aus, welches meist schmutzig weiß war. Der Niederschlag wird wieder abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in wenig Wasser suspendiert. Bei dem Übergießen mit der überschüssigen konzentrierten Salpetersäure geht das Natriumsalz in Lösung und nach kurzem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit farblose Tellursäure aus, während die färbenden Verunreinigungen von der Salpetersäure gelöst werden.

Zur weiteren Reinigung der Säure wird wie oben verfahren.

Ein so gewonnenes Produkt erwies sich bei der spektralanalytischen Untersuchung als frei von Natrium.

3. Oxydation bei Gegenwart von Ammoniak.

Die Oxydation des Tellurdioxyds bei Gegenwart von Ammoniak führt zu keinem brauchbaren Resultate, da die Lösungen während des Kochens nicht in bestimmter Konzentration erhalten werden können.

Um das erhaltene Produkt als Tellursäure zu identifizieren, wurden außer den Analysen noch folgende Versuche angestellt:

1. Die Substanz entwickelte bei dem Kochen mit Salzsäure Chlor; diese Erscheinung ist für sechswertiges Tellur charakteristisch.

2. Im Reagenzrohr erhitzt gab die Substanz Wasser ab; der Rückstand war orangegelb und schmolz weiter zu einer weißen Masse zusammen, die sich in Salzsäure mit bernsteingelber Farbe auflöste.

3. Die charakteristischen Salze der Tellursäure, das Silbersalz und das Natriumsalz, wurden erhalten.

Die Analysen der verschiedenen Präparate ergaben folgende Resultate:

1. 0.2448 g Substanz hinterließen bei dem Erhitzen im Platintiegel 0.1692 g Tellurdioxyd, verloren also 0.0756 g.
2. 0.1584 g Substanz hinterließen bei dem Erhitzen im Porzellantiiegel 0.1101 g Tellurdioxyd, verloren also 0.0483 g.
3. 0.1584 g Substanz ergaben mit Hydrazinhydrat reduziert 0.0884 g Tellur.

4. 0.2448 g Substanz ergaben, ebenso behandelt, 0.1367 g Tellur.
5. 0.8245 g Substanz ergaben, ebenso behandelt 0.4610 g Tellur.

Berechnet für den Übergang

Gefunden:

von H_6TeO_6 in TeO_2 :

1. 30.88 % Verlust

30.50 % Verlust

2. 30.48 % Verlust.

für H_6TeO_6

3. 55.80 % Te

55.56 % Te

4. 55.84 % Te

5. 55.92 % Te.

Somit ist das erhaltene Produkt als reine Tellursäure H_6TeO_6 erwiesen.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Oktober 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1904.

Untersuchungen über das Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse

und

Über eine neue Modifikation des kolloidalen Tellurs.

Von

A. GUTBIER und F. RESENSCHECK.

Die bedeutenden Fortschritte, welche die Anwendung des elektrischen Stromes zur chemischen Analyse in den letzten Jahren gemacht hat, und die dadurch bedingte grofse Vereinfachung der gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden für zahlreiche Metalle haben uns veranlafst, das Tellur und seine beiden Sauerstoffverbindungen — das Tellurdioxyd und die Tellursäure — in ihrem Verhalten gegenüber dem elektrischen Strom zu untersuchen.

Wir gingen von der von O. BRUNCK¹ für die elektrolytische Bestimmung des Wismuts angegebenen Methode aus und verfahren demgemäfs auf folgende Weise:

Reines, aus Tellursäure durch Reduktion und erneute Destillation im Wasserstoffstrome gewonnenes Tellur wurde genau abgewogen und in der berechneten Menge Salpetersäure gelöst der Elektrolyse ausgesetzt.²

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1871.

² Der zur Elektrolyse dienende Apparat bestand aus einem Universalstative, an welchem sich ein durch Schrauben verstellbarer, ca. 25 cm langer Hartgummistab befand; dieser trug an den unteren Enden zweier doppelter Klemmschrauben die Elektroden.

Die Anode bestand aus Platinfolie, die an dem in einer Glasröhre eingeschmolzenem Kupferdrahte befestigt war, während die Kathode von einem dicken Platindraht, an welchem ein 2 qcm grofses Platinnetz angeschweißt war.

Anfangs glaubten wir, auf diese Weise zum Ziele zu kommen, aber kaum war die an der Kathode abgelagerte Tellurschicht etwas stärker geworden, so löste sich das Tellur ab und senkte sich in Flocken zu Boden. Trotz zahlreicher Versuche ist es uns in keinem Falle gelungen, ein festhaftenden Beschlag unter diesen Versuchsbedingungen zu erhalten.

Den gleichen Mißerfolg hatten wir auch zu verzeichnen, als wir versuchten, das Tellur durch Amalgamierung mit Quecksilber zu einer für quantitative Zwecke brauchbaren Form der Abscheidung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde eine geringe Menge Tellursäure abgewogen und in Wasser gelöst. Dieser Lösung wurde dann eine der Legierung TeHg äquivalente Portion Quecksilberchlorid zugesetzt. Bei dem Durchleiten des elektrischen Stromes lagerte sich zuerst das Quecksilber an der Kathode als gleichmäßiger, festhaftender Niederschlag ab, während darauf das Tellur, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, in Flocken zu Boden fiel.

Schließlich wurde auch noch eine Platinnetzkatode angewendet, welche auf elektrolytischem Wege vorher mit einer dünnen Kupferschicht überzogen worden war. Doch auch in diesem Falle blieb der gewünschte Erfolg aus: Das Endresultat des Versuches war gleich demjenigen der vorhergegangenen Untersuchungen.

Während wir mit diesen und anderen ähnlichen, resultatlos verlaufenen Versuchen noch weiter beschäftigt waren, erschien eine Abhandlung von GIOVANNI PELLINI¹, in welcher ein brauchbares Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tellurs auf elektrolytischem Wege beschrieben wurde. Da der genannte Forscher weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand in Aussicht gestellt hat, haben wir unsere Untersuchungen in dieser Hinsicht eingestellt und nur noch qualitativ das Verhalten der Tellursäure gegenüber dem elektrischen Strome studiert, worüber wir im folgenden noch kurz berichten möchten.

In die oberen Enden der Klemmschrauben wurden die Drähte für die Zu- und Ableitung des Stromes eingeschraubt; als Stromquelle diente die Leitung des Laboratoriums und in die Zuleitung wurde ein Gleitwiderstand eingeschaltet, während die Stromstärke durch ein kleines Ampèremeter — 0—2 Amp. — in $\frac{1}{10}$ geteilt gemessen wurde.

Die betr. Lösungen wurden in einem geräumigen Becherglase auf ein Stativ gestellt, worauf das Elektrodenpaar soweit, daß es vollständig in die Flüssigkeit eintauchte, in das Glas herabgelassen wurde.

¹ *R. Acad. dei Lincei Roma* [5] 12 II, 312.

Zu den ersten Versuchen verwendeten wir eine rein wässrige Lösung der Tellursäure, welche wir uns nach dem von L. STAUDENMAIER¹ entdeckten Verfahren dargestellt hatten.

Bei dem Einschalten des Stromes zeigte das Ampèremeter, wie es ja schon nach den Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Tellursäure nicht anders zu erwarten war, keinen Ausschlag; nur nach dem Einschalten eines sehr genauen Präzisionsampèremeters konnte eine Stromstärke von 0.014 Amp. konstatiert werden.

Da bei einer derartigen minimalen Dissoziation eine Abscheidung von Tellur natürlich nicht erzielt werden konnte, versuchten wir, durch Zusatz von verschiedenen Elektrolyten eine entsprechende Leitfähigkeit herbeizuführen.

Aus diesem Grunde wurde dann zunächst die wässrige Lösung der Tellursäure mit einigen Tropfen von konzentrierter Ammoniakflüssigkeit versetzt; hierauf trat wohl Strom und Gasentwicklung an den Elektroden auf, aber selbst nach längerem Abwarten erfolgte keine Abscheidung von Tellur; die Lösung blieb vielmehr wasserklar!

Anders verhielt sich die Tellursäurelösung nach Zugabe von Cyankalium, das in einer 10 %igen wässrigen Lösung verwendet wurde; bei einer Stromstärke von 0.5 Amp. färbte sich die Tellursäurelösung allmählich braunviolett, indem ein derartig gefärbtes, bisher noch nicht erhaltenes flüssiges Hydrosol des Tellurs² entstand.

Erst nach länger fortgesetztem Durchleiten des Stromes fiel das Tellur in Flocken zu Boden, und zwar dauerte diese Abscheidung so lange an, bis das gesamte Tellur abgeschieden war und die überstehende Flüssigkeit vollkommen wasserhell erschien.

Bei einem weiteren Versuche verwendeten wir statt Cyankalium eine Ammoniumoxalösung als Elektrolyten. Auch in diesem Falle trat bei dem Durchleiten des Stromes eine Reduktion ein: die Lösung färbte sich nämlich stahlblau und bildete somit dieses, von dem einen von uns³ bereits beschriebene Tellursol, welches aber während der Dialyse zugrunde ging. Aus diesem stahlblau gefärbten Hydrosol schied der Strom ebenfalls nach und nach das Tellur in Flocken ab, ohne daß dasselbe einen gleichmäßigen Beschlag an der Kathode gebildet hätte!

¹ L. STAUDENMAIER, *Z. anorg. Chem.* **10**, 189.

² Vergl. A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* **32**, 51 u. 91.

³ A. GUTBIER l. c.

Da der eine von uns das kolloidale Tellur zuerst dargestellt und sich auch noch weiterhin mit derartigen Versuchen, über welche demnächst berichtet werden wird, beschäftigt hat, haben wir uns veranlaßt gesehen, die oben erwähnte neue Modifikation des Tellursols etwas näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke gingen wir wiederum von einer mit Cyankalium versetzten Tellursäurelösung aus und reduzierten dieselbe mittels des elektrischen Stromes so, daß wir letzteren ausschalteten, ehe noch eine Abscheidung von metallischem Tellur eingetreten war.

Die Lösung wurde in einen bereitstehenden Dialysator eingegossen und bei sehr oft erneuertem Außenwasser dialysiert; letzteres darf nicht verabsäumt werden, da sonst die in relativ großen Mengen vorhandenen Elektrolyten sehr bald und leicht eine Zersetzung des Hydrosols herbeiführen.

Bei sorgfältiger Durchführung der Dialyse erhielten wir zu verschiedenen Malen prachtvoll braunviolett gefärbte Lösungen, die sich bis heute — nach Verlauf eines halben Jahres — in verschlossenen Gefäßen haben aufbewahren lassen, ohne daß sie an Beständigkeit verloren hätten!

Ein derartiges Hydrosol, welches gegen Baryumsulfat und Tierkohle die typischen Eigenschaften der Kolloide zeigte, d. h. glatt entfärbt wurde, wurde weder durch Filtrieren noch durch Kochen zerstört, zersetzte sich aber ohne Bildung von festem Tellurhydrosol bei dem Eindunsten.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Januar 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1904.

Über Entglasung.

Von

W. GUERTLER.

Mit 6 Figuren im Text.

Es ist von G. TAMMANN gezeigt worden, daß sich eine große Anzahl von Stoffen beliebig weit unter ihren Schmelzpunkt unterkühlen und auch dauernd in diesem instabilen, amorphen Zustande erhalten läßt, wenn man nur die Stoffe schnell genug durch das Temperatur-Gebiet maximalen spontanen Kristallisationsvermögens und maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit hindurch führt.

Häufig kann man dann durch langsames Erhitzen dieser amorphen Substanz auf gewisse Temperaturen, welche noch sehr weit vom Schmelzpunkt entfernt sein können, die Kristallisation hervorrufen.

Die beiden wichtigsten Eigenschaften für diesen Vorgang, die Entglasung, sind das spontane Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Über die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur stellt G. TAMMANN in seinem Buche: „Kristallisieren und Schmelzen“, ein Diagramm auf, das an dieser Stelle (Fig. 1) wiedergegeben werden möge.

Er trägt die Unterkühlung als Abscisse, die Kristallisationsgeschwindigkeiten als Ordinate ein und teilt den Grad der Unterkühlung in fünf Temperaturgebiete. Hier kommen nur die beiden Gebiete *D* und *E* in Frage. Im Gebiete *E* wird die Kristallisationsgeschwindigkeit bei fallender Temperatur allmählich verschwindend klein. Im Gebiete *D*, dessen Ausdehnung von den Versuchsbedingungen und der Größe der Kristallisationsgeschwindigkeit der Substanz abhängt, und das bei Stoffen mit geringerer Kristallisationsgeschwindigkeit als 3 mm/min. ganz fortfällt, kann wegen der er-

heblichen Kristallisationsgeschwindigkeit und der dadurch verursachten stärkeren Wärmeentwicklung die Temperatur an der Kristallisationsgrenze sich nicht konstant erhalten und demgemäß auch nicht die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Wird demnach ein um mehrere hundert Grad unter seinem Schmelzpunkt unterkühlter amorpher Stoff ganz langsam erwärmt,¹

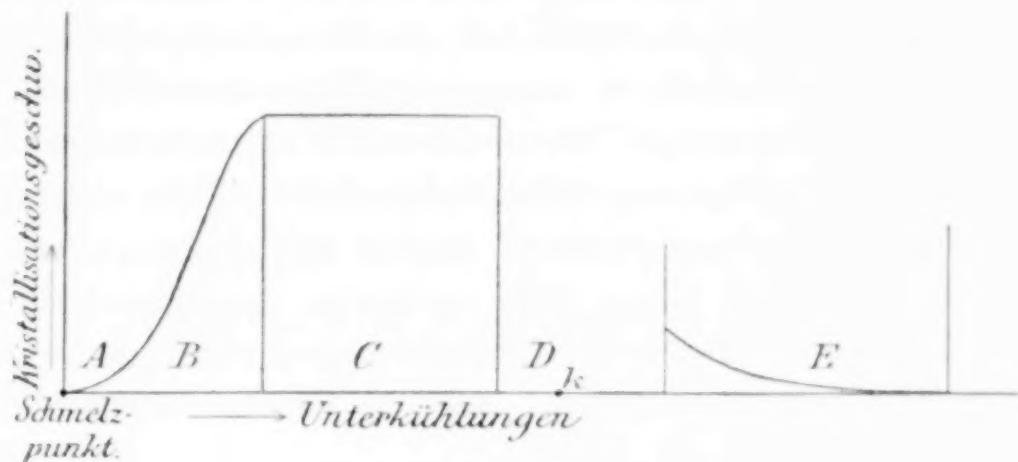


Fig. 1.

so tritt seine Temperatur (in Fig. 1 von rechts nach links) zuerst in das Gebiet *E* kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit ein. Die freiwerdende Schmelzwärme ist zunächst so gering, daß die Temperatur an der Kristallisationsgrenze der Umgebungstemperatur nur wenig vorseilt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit kann hier bei konstanter Aufsentemperatur konstant erhalten werden, wenn sie auch stets den wahren, dieser Temperatur zukommenden Wert um ein geringes übertrifft.

Mit steigender Temperatur wächst die Kristallisationsgeschwindigkeit dann langsam. Je nach den Versuchsbedingungen und nach der Größe der Schmelzwärme der Substanz wird man dann früher oder später an einen Punkt gelangen, wo die Kristallisationsgeschwindigkeit so groß geworden ist, daß sich die Temperatur der Grenzfläche der Kristallisation nicht mehr konstant erhalten läßt und der Aufsentemperatur stark vorseilt. Infolgedessen ist nun auch die Kristallisationsgeschwindigkeit bedeutend größer, als der Aufsentemperatur entsprechen würde. Die gesteigerte Kristallisationsgeschwindigkeit bewirkt nun wiederum eine höhere Wärmeentbindung in der Zeiteinheit, also eine beschleunigte Temperatursteigerung.

¹ Es wird zunächst vorausgesetzt, daß der Stoff sich mit Kristallen in Berührung befindet, so daß sich in der Substanz Kerne vorfinden und deshalb die spontane Kernbildung in obiger Betrachtung vernachlässigt werden kann.

Es ergibt sich so, daß, sobald das Gebiet *D* betreten ist, sich Kristallisationsgeschwindigkeit und Temperatur immer energischer gegenseitig steigern, bis zuletzt, mit großer Kristallisationsgeschwindigkeit, die ganze Masse kristallisiert, wodurch die Temperatur ein Maximum erreicht, jenseits dessen sie langsam wieder zu fallen beginnt.

G. TAMMANN hat nun an erwähnter Stelle die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur bei langsamer Wärmezufuhr, insonderheit in dem nicht stationären Gebiete *D* beobachtet. In ganz analoger Weise habe ich es unternommen, dieselbe Erscheinung nach ihrer thermischen Seite näher zu studieren.

Es gelang mir, verschiedene Stoffe aufzufinden, welche bei rascher Abkühlung als klares Glas erstarrten und gleichzeitig eine nicht zu geringe maximale Kristallisationsgeschwindigkeit und erhebliche Schmelzwärme besaßen, um die Erscheinungen der Entglasung deutlich zeigen zu können.

Solche Stoffe sind Natriummetasilikat Na_2SiO_3 , Kobaltopyroborat $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Kuprimetaborat CuB_2O_4 und Manganobiborat MnB_4O_7 .

Kobaltopyroborat¹ und Kuprimetaborat² stellen in kristallisiertem Zustande schön violette, bzw. blaue Kristalle dar. Gießt man die geschmolzene Substanz rasch in möglichst feinem Strahle in viel kaltes Wasser, so erhält man sie als tief violett-schwarze, resp. grün-schwarze, mürbe, bröckliche Glasperlen, die nicht ganz frei von einzelnen kleinen kristallisierten Partikeln sind. Je 5 g dieser Masse wurden fein zerstoßen, in einen Platintiegel gebracht und die Lötstelle des Thermoelementes eingesenkt.

Beim Manganobiborat³ und Natriummetasilikat⁴ waren die Versuchsbedingungen ein wenig anders. Acht Gramm dieser Stoffe wurden in einem Platintiegel geschmolzen und, nachdem die Lötstelle des Thermoelementes eingetaucht worden war, rasch durch einen kalten Luftstrom abgekühlt, so daß in dem resultierenden Glase die Lötstelle eingeschmolzen war. Der Umstand, daß auf diese Weise die Verbindung mühelos in größeren Mengen direkt

¹ Über die Darstellung vergleiche: W. GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **40**, 239. 253.

² Über die Darstellung vergleiche: W. GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **38**, 456.

³ Über die Darstellung vergleiche: W. GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **40**, 245. 253.

⁴ Zur Darstellung wurden Na_2CO_3 und SiO_2 in äquivalenten Mengen zusammengeschmolzen.

im Tiegel als ein klares Stück Glas erhalten werden konnte, ermöglichte es hierbei, immer wieder dieselbe Substanzmenge zu verwenden. Kristallkerne waren in diesen Gläsern ursprünglich nicht vorhanden.

Bei der langsamen Erhitzung der so vorbereiteten Substanzen trat dann bei gewissen Temperaturen, meist wenn die Gläser eben zu erweichen begannen, unter deutlichem, manchmal sehr heftigem Erglühen, die Kristallisation, „Entglasung“ ein.

Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Le Chatelier-Thermoelementes messend verfolgt und von 5—5 Sekunden notiert.

Die erhaltenen Daten wurden in Diagramme eingetragen, indem die Zeiten als Abscissen, die Temperaturen als Ordinaten eingetragen wurden. Fig. 2 stellt die Entglasung des Kuprimetaborats

Entglasung des Kuprimetaborates.

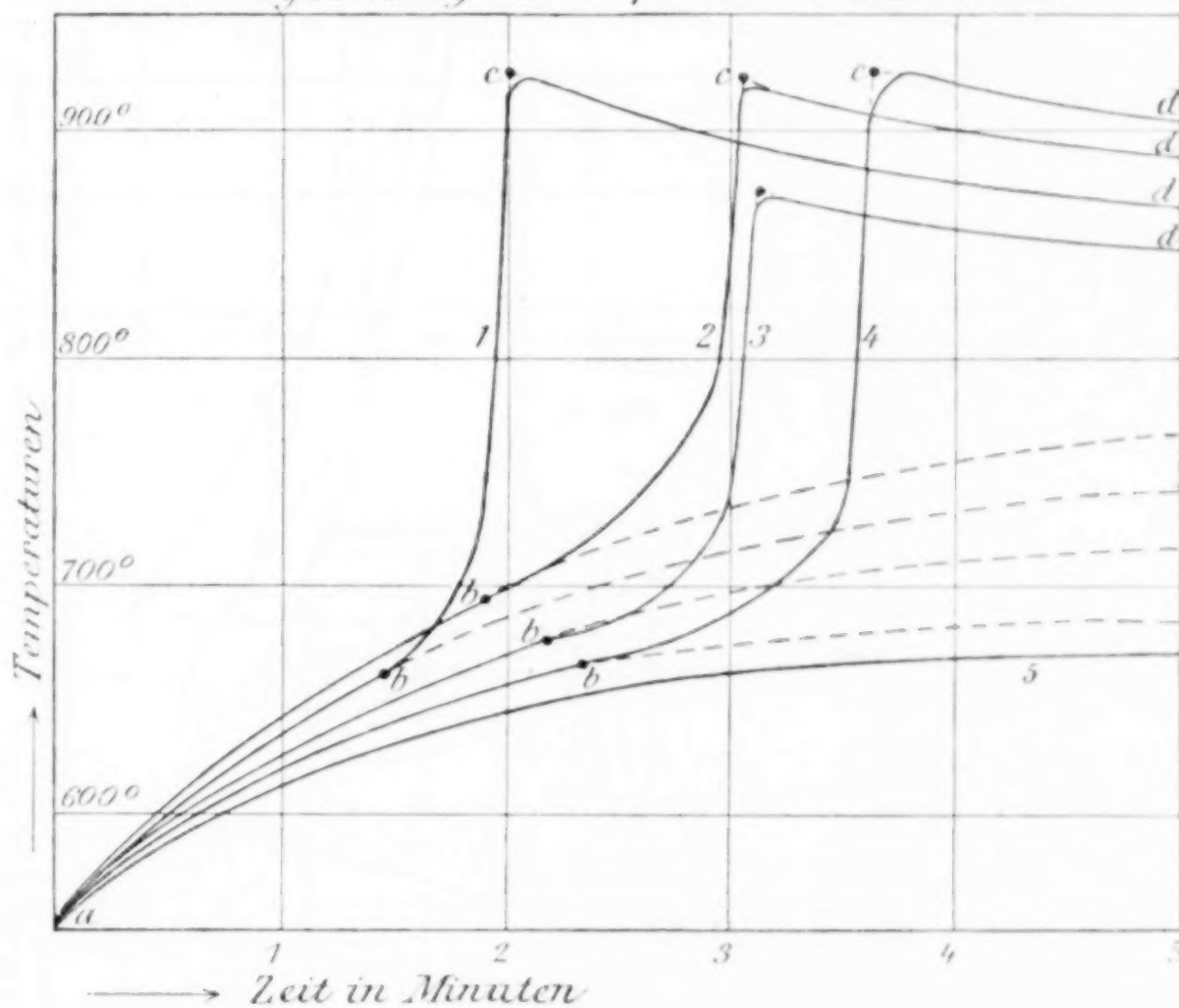


Fig. 2.

dar, Fig. 3 die des Kobaltopyroborats, Fig. 4 die des Mangano-biborats, Fig. 5 die des Natriummetasilikats. Die Versuche, die Fig. 6 zugrunde liegen, wurden zum Unterschiede von den vorigen nicht durch mehr oder minder langsames Erhitzen über der Bunsenflamme, sondern durch äußerst langsames Erhitzen im elektrischen Ofen ausgeführt.

Nach ihrem Verlauf lassen sich die sämtlichen Kurven (bis auf Kurve 5 in Fig. 3) in drei Abschnitte, *a b*, *b c* und *c d* einteilen.

Entglasung des Cobaltopyroborates

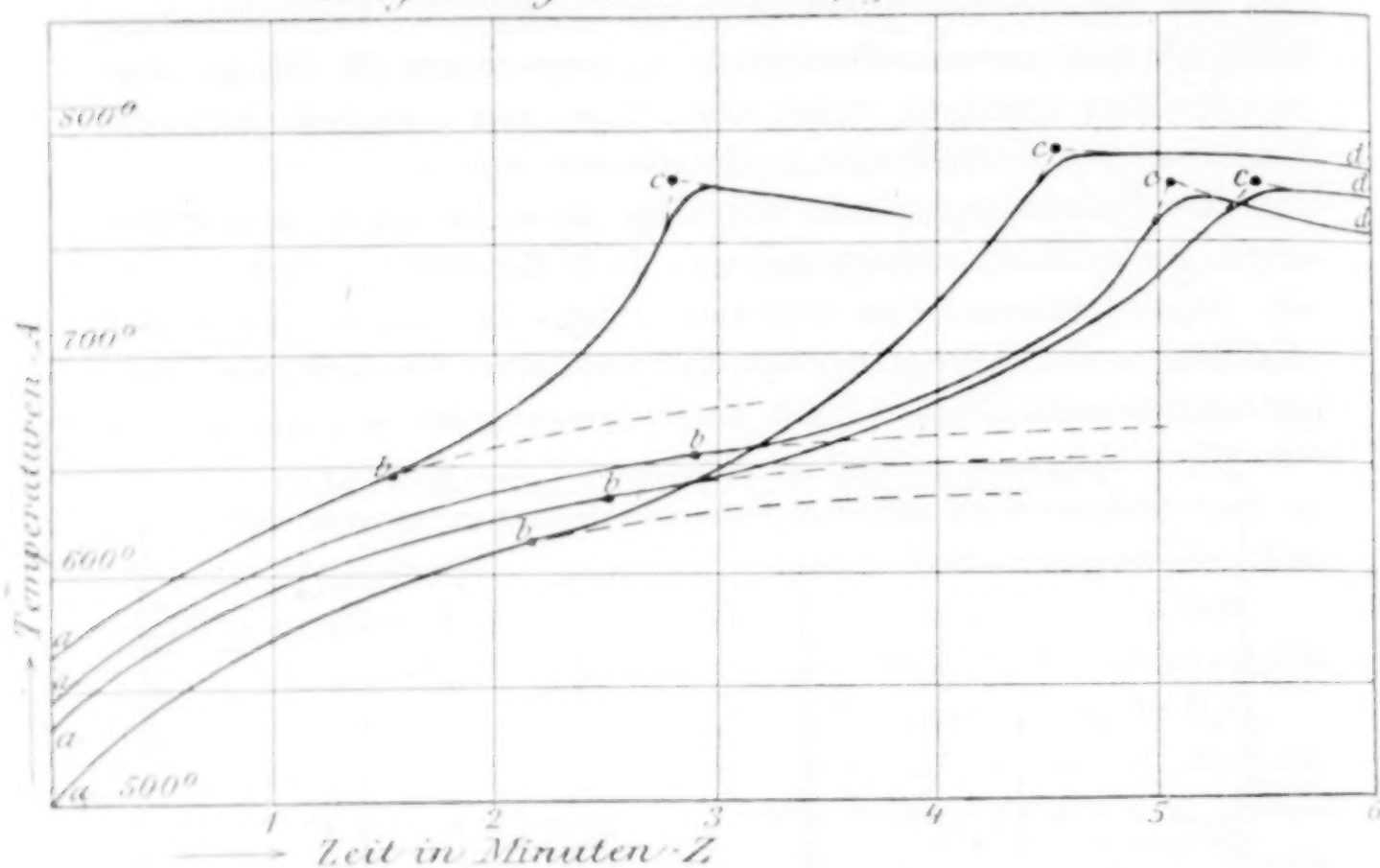


Fig. 3.

Entglasung von Manganobiborat

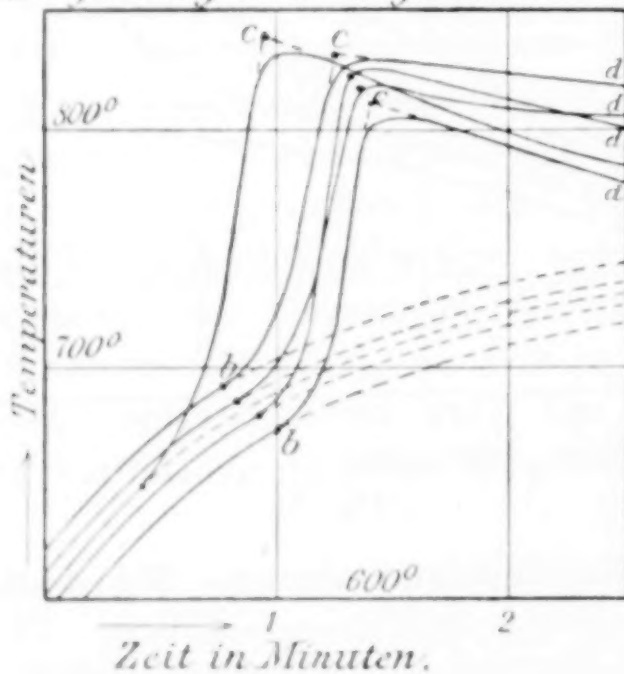


Fig. 4.

Innerhalb der Kurvenstücke *a b* verläuft die Erhitzung der Substanz regelmässig, der äusseren Wärmezufuhr entsprechend.

Entglasung von Natriummetasilikat über dem Bunsenbrenner

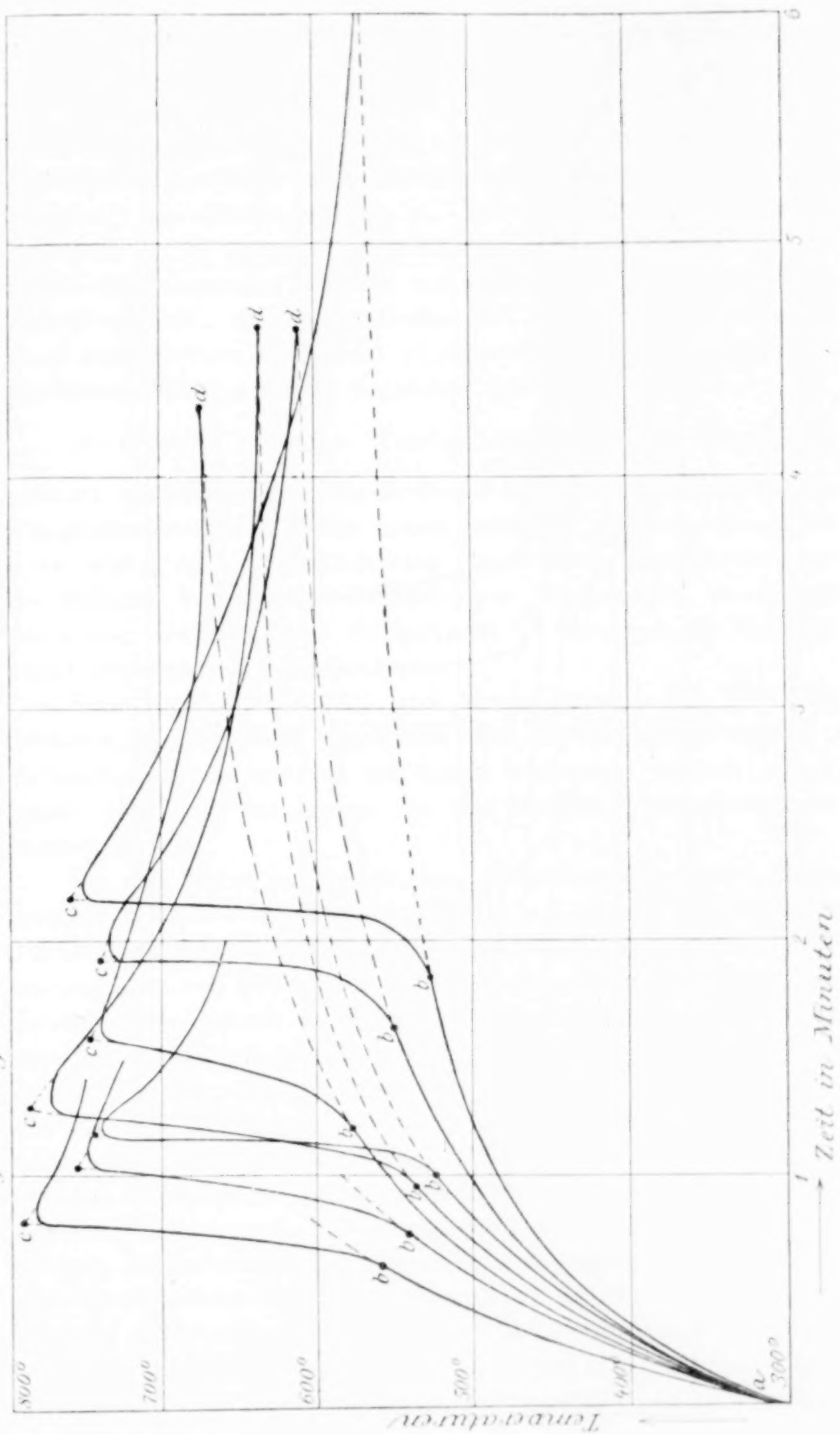


Fig. 5.

Entglasung von Natriummetasilikat im elektrischen Ofen

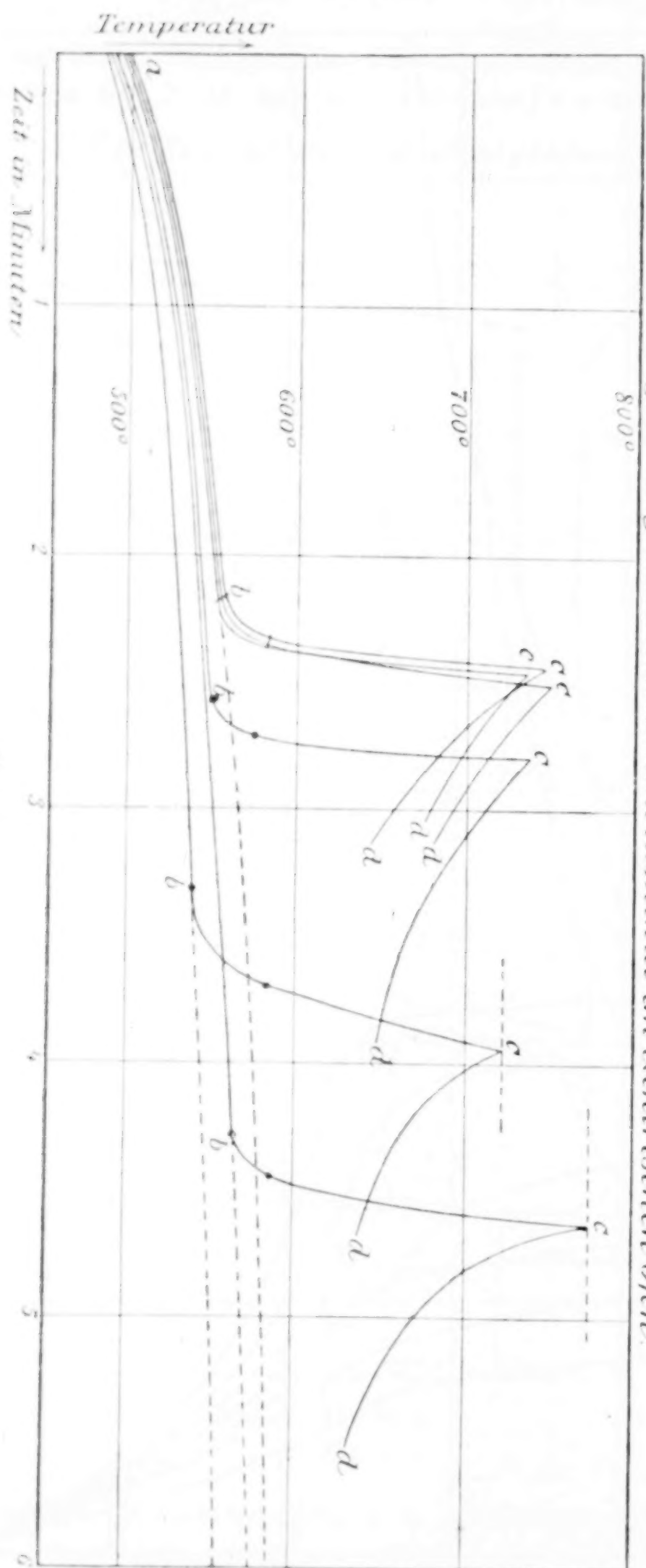


Fig. 6.

Fände in den Stoffen keine Umwandlung statt, so würde die Temperatur mit immer geringeren Werten $\frac{dt}{dz}$ sich allmählich einem konstanten Werte nähern, entsprechend den hypothetischen gestrichelten Kurven. In Wirklichkeit weichen die Kurven in den Punkten *b* aus diesem Verlaufe ab. Die Temperatur steigt auf ein Maximum *c*. In den Stücken *c d* fällt nach Beendigung der Reaktion die Temperatur langsam und regelmässig, bis sie denjenigen Betrag erreicht, welchen inzwischen die äussere Wärmezufuhr erzeugt haben würde, falls diese allein gewirkt hätte. Das eigentliche Reaktionsgebiet *b c* soll in folgendem diskutiert werden.

Die Punkte *b* stellen Wendepunkte dar. Der Wert $\frac{dt}{dz}$ passiert hier ein Minimum, d. h. die in der Zeiteinheit erzielte Temperaturerhöhung, welche zuerst beständig abnimmt, nimmt von *b* an wieder zu. Es beginnt hier die Wirkung einer neuen, von der äusseren Wärmezufuhr unabhängigen Wärmequelle, die sich zu der ersten addiert. Diese Wärmequelle ist die durch die Kristallisation freiwerdende Schmelzwärme.

Beim Natriummetasilikat und Manganbiborat, bei denen die Lötstelle in klares Glas eingebettet war, konnte der Eintritt der Kristallisation sehr gut mit den Augen beobachtet werden, und es ergab sich, dass der Beginn mit den Punkten *b* der Kurven zusammenfiel.

Bei den beiden anderen Stoffen, Kobaltopyroborat und Kuprimetaborat, die als feines glasiges Pulver mit kleinen kristallisierten Partikeln verwendet wurden, zeigte sich aber, dass, wenn die Erhitzung kurz vor Erreichung der Punkte *b* unterbrochen wurde, die Kristallisation bereits in geringem Masse begonnen hatte. Doch war wegen zunächst sehr kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit die entbundene Wärmemenge zu gering, als dass sie einen merklichen Einfluss auf die Temperatur hätte haben können. Die Punkte *b* haben also bei den auf diese beiden Stoffe bezüglichen Kurven die Bedeutung, dass hier die pro Zeiteinheit durch die Kristallisation entbundene Wärmemenge einen merkbaren Einfluss auf die Temperatur gewinnt. Bei Kobaltopyroborat und Kuprimetaborat bezeichnen also die Wendepunkte *b* den Eintritt der Temperatur in das Gebiet *D* (Fig. 1) während bei Natriummetasilikat und Manganobiborat die Kristallisation bei den Punkten *b* erst beginnt. Da diese letzteren beiden Stoffe Kristallkerne nicht enthielten, die Pulver also kristallhaltig, also geimpft

waren, so wird das verschiedene Verhalten der beiden Stoffpaare verständlich, wenn man annimmt, daß das Temperaturgebiet merklicher Kernbildung bei steigender Temperatur später erreicht wird als das Gebiet merklicher Kristallisationsgeschwindigkeit, also in Fig. 1 etwa bei Punkt k im Gebiet D der instationären Kristallisationsgeschwindigkeit. Dann ist ohne weiteres verständlich, daß bei Erhitzung eines geimpften Stoffes sofort beim Eintritt in das Gebiet E (Fig. 1) die Kristallisation einsetzen konnte und sich mit zunächst so minimaler Geschwindigkeit fortpflanzte, daß eine Temperaturerhöhung hierdurch nicht merkbar war. Enthält ein Stoff aber keine Kerne, so muß man erhitzen bis zur Erreichung des Punktes k , wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit schon sehr erhebliche Werte erreicht haben kann, ohne zur Wirkung gelangen zu können. Hat sich dann bei Erreichung des Punktes k der erste Kern gebildet, dann setzt die Kristallisation sofort mit großer Geschwindigkeit ein.¹ Dies war bei den beiden kernfreien Gläsern der Fall.

Nach obigem muß es auch möglich sein, einen ungeimpften Stoff, wenn die Temperatur unter b gehalten wird, mit ganz minimaler Kristallisationsgeschwindigkeit vollständig zu entglasen, ohne daß ein Temperatursprung eintritt. Beim Kuprimetaborat gelang dies in der Tat im Verlaufe mehrerer Stunden, wie Kurve 5 in Fig. 3 darstellt. Bei den kernfreien Stoffen war dies nicht möglich.

Die Temperaturen der Punkte b schwanken bei Natriummetasilikat zwischen 530 und 570°, bei Kuprimetaborat zwischen 660 und 690°, bei Kobaltopyroborat zwischen 620 und 660°, bei Manganoiborot zwischen 650 und 690°.

Die Schwankungen betragen also etwa 30—40°. Dieselben erklären sich leicht aus folgenden Ursachen:

1. Bei den geimpften als Pulver verwendeten Substanzen aus den sehr verschiedenen Wärmeableitungsbedingungen innerhalb der Masse.

2. Bei den ungeimpften aus der verschiedenen Lage des zuerst sich bildenden Kernes zu der Lage der Lötstelle des Thermoele-

¹ In der Tat beobachtet man, daß bei diesen ungeimpften Gläsern die Kristallisation von einen oder sehr wenigen Punkten ausgeht, während man, wenn zuerst das Gebiet hoher Kernbildung erreicht worden wäre, eine in der ganzen Masse gleichzeitig beginnende, schnell sich verdichtende Trübung hätte beobachten müssen, wie sie auch in anderen Fällen, z. B. bei Abkühlung von BaB_2O_4 , beobachtet worden ist.

menten, und ferner aus der naturgemäßen Unsicherheit der Bildung des ersten Kernes. Denn da bei dem Eintritt in das Temperaturgebiet spontaner Kernbildung diese zunächst noch sehr gering ist, so ist leicht verständlich, daß wenn etwa die Kernbildung beispielsweise einen Kern pro Minute beträgt, dieser Kern sich sowohl am Anfang wie am Ende dieser Minute bilden kann und dadurch die Temperatur, welche die äußere Wärmezufuhr bis zu diesem Zeitpunkt erreicht, in diesem Zeitintervall erheblich variieren kann.

Stellt man diese Temperaturen t_b mit den Schmelzpunkten s der betreffenden Stoffe zusammen, so erhält man folgende Differenzen:

	t_b	s	$s - t_b$
Na_2SiO_3	550 ± 20	1055	505
$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$	640 ± 20	1025	385
CuB_2O_4	675 ± 15	980	305
MnB_4O_7	670 ± 20	895	225

Von den Punkten b an steigt dann die Temperatur immer rascher, bis sie bei c ihr Maximum erreicht. Das starke Ansteigen des Wertes $\frac{dt}{dz}$ innerhalb dieses Intervalles, oder das starke Anwachsen der in der Zeiteinheit frei werdenden inneren Wärme, hängt ab von der Schmelzwärme und der Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Schmelzwärme ist bei den hier in Frage kommenden einander verwandten Stoffen nahezu von der gleichen Größenordnung.¹

Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird also vornehmlich die maximale Größe des Wertes $\frac{dt}{dz}$ (kurz ehe der Punkt c erreicht wird), d. h. also die Steilheit des Kurvenstückes bc oder die Kürze des Zeitintervalles $z_c - z_b$ bedingen. Dieses Zeitintervall beträgt im Mittel bei:

	$z_c - z_b$
CuB_2O_4	110 sec.
CoB_2O_5	140 „
Na_2SiO_3	15 „
MnB_4O_7	20 „

Es unterscheiden sich hier deutlich Na_2SiO_3 und MnB_4O_7 , die beiden ungeimpften Präparate, mit 15 und 20 sec. von den anderen

¹ Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe fand G. TAMMANN variierend von 1 mm pro Minute bis zu 100 m pro Minute.

beiden 110 und 140 sec. Die ungeimpften Stoffe entglasen also mit bedeutend höherer Kristallisationsgeschwindigkeit als die geimpften, was sehr gut mit der schon oben abgeleiteten Annahme übereinstimmt, daß bei steigender Temperatur das Gebiet spontaner Kernbildung erst bei solchen Temperaturen erreicht wird, bei denen bereits die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr hohe Werte besitzt.

Die größte bei der Entglasung erreichte Kristallisationsgeschwindigkeit konnte für Manganbiborat zu 20 mm/min. geschätzt werden. Bei Natriummetasilikat ist sie noch höher. Ob die Kristallisationsgeschwindigkeit während der Entglasung ihr größtmögliches Maximum erreicht, konnte nicht erwiesen werden, ist aber nicht wahrscheinlich.

Die Differenz zwischen den maximalen erreichten Temperaturen t_c und den Entglasungstemperaturen t_b , also der durch die Entglasung erzielte Temperaturanstieg $t_c - t_b$ ist in nachstehender Tabelle nebst den Schmelzpunkten s und der Differenz $s - t_c$ eingetragen:

	t_c im Mittel	$t_c - t_b$	s	$s - t_c$
CuB_2O_4	920	245	980	60
Na_2SiO_3	730	180	1055	325
MnB_4O_7	830	160	895	65
$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$	780	140	1025	245

Nach dieser Tabelle zeigt die Differenz $t_c - t_b$ keinen Zusammenhang mit der Kristallisationsgeschwindigkeit. Diese ist bei den beiden Stoffen CuB_2O_4 und $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, welche den langsamsten Vollzug der Entglasung zeigen (siehe Tabelle) wohl am geringsten. Der durch die Entglasung erzielte Temperaturanstieg ist jedoch bei CuB_2O_4 bei weitem am größten, bei $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ am geringsten.

Diese Abweichung beruht auf der Schmelzwärme r . Läßt man bei schnellerem Verlauf der Entglasung den Wärmeverlust an die Umgebung unberücksichtigt, so läßt sich, wie auch G. TAMMANN¹ dargelegt hat, für die Temperatursteigerung bei der Entglasung die Gleichung aufstellen:

$$t_c - t_b = \frac{r}{c''},$$

wo c'' die spezifische Wärme der Kristalle, die sich bei der Entglasung bilden, bedeutet.

¹ Über Glasbildung und Entglasung. Bericht über die Hauptversammlung der Bunsengesellschaft 1904.

Für Na_2SiO_3 ist nach G. TAMMANN $r = 29$, nach A. BOGOLJAWLENSKY¹ $c'' = 0.197$; daraus ergibt sich $t_c - t_b = 150^\circ$, während meine Versuche den Wert 180° ergaben.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Arbeit möchte ich hervorheben, daß die Temperatur b , bei welcher die Entglasung beginnt, sich unabhängig zeigt von der Geschwindigkeit der Erhitzung.

Dies zeigen am deutlichsten die Versuche beim Natriummetasilikat (Fig. 5 und 6), bei welchen die Geschwindigkeit der Wärmezufuhr sehr stark variierte.

Bei den Versuchen, die Fig. 5 dargestellt, wurde mit sehr verschiedener Geschwindigkeit von 30 bis zu 300° pro Minute (im Augenblick des Beginns der Kristallisation) über der Bunsenflamme erhitzt.

Die Versuche der Fig. 6 wurden im elektrischen Ofen ausgeführt. Hier betrug die Temperaturzunahme im Mittel nur 7° pro Minute. Die Temperaturen b liegen regellos zwischen 530° und 570° verteilt. Die kleinen Abweichungen erklären sich aus den Seite 276 angegebenen Ursachen und zeigen durchaus keinen Zusammenhang mit der Erhitzungsgeschwindigkeit.

Es gewinnt dadurch die Erscheinung der Entglasung als spontan verlaufender, durch eine ganz bestimmte Temperatur auslösbarer Prozeß, größte Ähnlichkeit mit jeder explosiv verlaufenden durch eine bestimmte Temperatur in Gang gebrachten chemischen Reaktion, wie ja ein amorpher Stoff ebenso ein instabiles System darstellt, wie etwa ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff. Man könnte die besprochenen Erscheinungen daher auch als „explosive Entglasung“ bezeichnen.

Herrn Professor TAMMANN spreche ich für Rat und Hilfe meinen herzlichsten Dank aus.

¹ TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, S. 57.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1904.

Studien über das Indium.

I. Abhandlung.¹

Von

A. THIEL.

Mit 1 Figur im Text.

Inhalt: Einleitung und Historisches. — Das Material. — Instrumente und Hilfsmittel. — Atomgewichtsbestimmungen. — Neue Beiträge zur Kenntnis des Indiums und seiner Verbindungen. — Zur Elektrochemie des Indiums.

Einleitung.

Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit² war zunächst der Umstand, daß das Verbindungsgewicht des Indiums nur mit relativ geringer Genauigkeit bekannt ist, erneute Bestimmungen in dieser Richtung demnach im allgemeinen Interesse lagen. Ganz in Übereinstimmung damit wird auch in dem der Atomgewichtstabelle für 1904 beigelegten³ Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses das Indium als eins von denjenigen Elementen aufgeführt, bei denen Neubestimmungen des Atomgewichtes recht wünschenswert sind.

Ferner war für die Ausführung dieser Untersuchung noch von Wichtigkeit die teils von außen her übermittelte, teils durch eigene Untersuchungen zufällig gewonnene Kenntnis von dem Vorkommen ziemlich reichlicher und leicht zugänglicher Mengen von Indium in Erzeugnissen der Unterharzer und auch der Oberharzer Metallindustrie.

Historisches.

Seit der Entdeckung des Indiums durch REICH und RICHTER⁴ in der Freiburger Zinkblende (1863) haben sich zahlreiche Forscher mit dem Studium dieses Elementes und seiner Verbindungen beschäftigt. Es wurde eine Reihe weiterer Vorkommen entdeckt.

¹ Habilitationsschrift des Verfassers. Münster 1904.

² Vergl. zwei vorläufige Mitteilungen unter demselben Titel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 175; *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 119.

³ *Z. anorg. Chem.* **38**, 1.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* **89**, 441; **90**, 172; **92**, 480.

Außer in anderen Blenden sächsischer und böhmischer Herkunft und in dem daraus hergestellten metallischen Zink wurde Indium auch in Produkten des Unterharzer Berg- und Hüttenbetriebes,¹ später auch in außerdeutschen² und besonders in italienischen Erzen aufgefunden, in sehr geringen Mengen überhaupt in einer sehr großen Anzahl von Mineralien.

Die Kenntnis seines analytischen Verhaltens und zahlreicher Verbindungen verdanken wir den Untersuchungen von CL. WINKLER,³ dem größere Mengen indiumhaltiger Ausgangsmaterialien zugänglich waren, ferner BÖTTGER,⁴ WESELSKY,⁵ NILSON und PETTERSSON⁶ u. a. In den letzten Jahren hat sich CARL RENZ⁷ mit dem Studium der Indiumverbindungen beschäftigt und arbeitet, wie ich erfahre, gegenwärtig ebenfalls an einer Atomgewichtsbestimmung.

Eine Anzahl wohldefinierter Verbindungen mit den allergewöhnlichsten Elementen ist merkwürdigerweise noch nicht beobachtet worden, während andererseits manche Salze komplizierteren Baues, offenbar unter dem Einflusse der zur Isolierung vieler organischer Stoffe üblichen Fällungsmethoden, beschrieben worden sind. In allerjüngster Zeit ist bekannt geworden, daß derselbe Gegenstand noch an einer dritten Stelle⁸ bearbeitet wird.

Mit der Ermittlung des Verbindungsgewichtes auf chemischem Wege hat sich außer den Entdeckern vornehmlich CL. WINKLER⁹ befaßt. Er hat das nach besonderen Methoden dargestellte und gereinigte Metall teils in Nitrat, dieses weiter durch Glühen in Oxyd übergeführt, teils aus Nitratlösung als Hydroxyd gefällt und durch Erhitzen ebenfalls in Oxyd verwandelt. Weiterhin hat er auch das

¹ BÖTTGER, *Journ. prakt. Chem.* 98, 26. — STRENG, *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 1865, 191.

² A. u. G. DENEGRI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1878, 1249. — W. N. HARTLEY u. H. RAMAGE, *Chem. Centrbl.* 1897 I, 455.

³ *Journ. prakt. Chem.* 94, 1; 95, 414; 98, 344; 102, 273.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* 98, 26; 107, 39.

⁵ *Journ. prakt. Chem.* 94, 443.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 1459; *Compt. rend.* 107, 500 (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1888, 691 c).

⁷ Beiträge zur Kenntnis des Indiums und Thalliums, Dissertation, Breslau 1902; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 1847. 2751. 4394.

⁸ L. M. DENNIS und W. C. GEER, Das Atomgewicht des Indiums (vorläufige Mitteilung); *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 961.

⁹ Vergl. oben.

aus einer Lösung von Natriumgoldchlorid durch metallisches Indium ausgefällte Gold zur Grundlage seiner Bestimmungen gemacht.

Von den Atomgewichtsbestimmungen der Entdecker kann mit Rücksicht auf die noch mangelhafte Reinheit und die geringe Menge des Materials kaum Gebrauch gemacht werden.

Aber auch die Bestimmungen WINKLERS scheinen mit wesentlichen Mängeln behaftet zu sein. Die gewonnenen Zahlen stimmen auch bei Anwendung der gleichen Methode schlecht untereinander, was bei der Verwendung viel zu kleiner Mengen (höchstens 1.124 g Metall) nicht wunderbar ist. Ich habe, wie weiter unten gezeigt wird, an etwa zehnfach so großen Mengen Material nachgewiesen, daß es bei der Überführung des Metalls in Oxyd außerordentlich auf die Versuchsbedingungen ankommt, mit deren Veränderung die ermittelten Werte sehr wesentlich schwanken. CL. WINKLER¹ fand anfangs als Atomgewicht im Mittel aus drei Bestimmungen etwa 108.

Es gaben bei der Reaktion Metall \rightarrow Nitrat \rightarrow Oxyd:

0.5574 g Metall	0.6817 g Oxyd
0.6661 g „	0.8144 g „
0.5011 g „	0.6126 g „

Daraus berechnen sich für O = 16 und die Formel In_2O_3 die Werte

107.62; 107.80; 107.87.

Die Übereinstimmung ist hier noch auffallend gut. Das Material war vermutlich noch sehr unrein, da die erhaltenen Zahlen um etwa sieben ganze Einheiten zu niedrig sind.

Später² fand WINKLER, daß bei dem Überführen des Metalls in Oxyd über das Nitrat gaben:

a) 1.124 g Metall	1.3616 g Oxyd
b) 1.0150 g „	1.2291 g „

bei vorhergehender Fällung als Hydroxyd:

c) 0.6376 g Metall	0.7725 g Oxyd.
--------------------	----------------

Ferner wurden aus neutralem Natrium-Goldchlorid ausgefällt:

d) durch 0.4741 g Metall	0.8205 g Gold
e) „ 0.8445 g „	1.4596 g „

¹ Journ. prakt. Chem. 94, 9.

² Journ. prakt. Chem. 102, 282.

Daraus berechnet für $H = 1$ und die Formel InO (analog HO) WINKLER die Verbindungsgewichte:

- a) 37.845
- b) 37.879
- c) 37.811
- d) 37.730
- e) 37.800

Mittel: 37.813.

Dafs die Berechnung des Mittels auf drei Dezimalstellen erfolgt ist, während die tatsächlichen Abweichungen der Versuche bis zu fast 15 Einheiten der zweiten Dezimale betragen, ist zu bedauern, zumal da derartige Angaben ohne Zahlenkritik in Lehr und Handbücher überzugehen pflegen.

Aus den angeführten Analysen berechnen sich für $\text{Au} = 197.2$, $\text{O} = 16$ und die Formel In_2O_3 als Atomgewichte des Indiums die Werte:

- | | | |
|-----------|---|--------------|
| a) 113.53 | } | Mittel 113.6 |
| b) 113.78 | | |
| c) 113.44 | | |
| d) 113.95 | } | Mittel 114.0 |
| e) 114.10 | | |

Diese immer noch wesentlich zu niedrigen Zahlen lassen sich aus verschiedenen Fehlerquellen erklären. Das angewandte Metall war vermutlich noch nicht rein (natriumhaltig, wenn auch nur in geringem Mafse), das Verhalten des Oxyds war nicht genügend berücksichtigt worden, für d und e endlich kann eine Verunreinigung des abgeschiedenen Goldes durch Goldchlorür in Betracht kommen. Versuche mit gröfseren Mengen Substanz sind leider unbegreiflicherweise unterblieben. Anstatt dessen hat WINKLER gelegentlich eines präparativen Versuches (Reduktion von Indiumchlorid durch Erhitzen mit Natrium) etwa 8 g des kostbaren Metalls auf eine Karte gesetzt und in wenigen Augenblicken infolge der dabei erfolgenden Explosion verloren.¹

Nach der Nitratmethode hat auch BUNSEN² in einem Versuche das Atomgewicht ermittelt und zu 113.84 gefunden; ferner hat er

¹ *Journ. prakt. Chem.* **102**, 280.

² *Pogg. Ann.* **141** (1870), 28.

aus der spezifischen Wärme den Wert 113.4 berechnet. Durch Rechnung sind auch LOTHAR MEYER und SEUBERT zu der Zahl 113.4 gelangt. Neuerdings ist die spektrometrische Methode von PRECHT und RUNGE auf das Indium angewandt worden und führte, wenn Gallium = 70.0 und Thallium = 204.1 angenommen wurden, zu $\text{In} = 112.0$. Diese Methode beansprucht jedoch, was die absoluten Werte betrifft, nur approximativ richtige Ergebnisse.¹

Das Material.

Schon 1865 hat STRENG² Oberharzer und Unterharzer Hüttenprodukte auf einen Gehalt an Thallium und Indium untersucht. Er fand sowohl in der Mutterlauge der Zinkvitriol-Siederei zu Juliushütte bei Goslar, als auch in derjenigen von der Kupfervitriol-Siederei zu Oker bei Goslar reichlich Thallium, in letzterer auch Indium. Beide Werke verarbeiten Rammelsberger Erze, die also als die Fundstätten der Thallium- und Indiumsalze anzusehen sind, wie denn auch BÖTTGER³ in dem zinkischen Ofenrauch von Julius-hütte erhebliche Mengen Indium entdeckt hat. Aus letzterer Quelle hat auch die Fabrik von DE HAËN-Hannover ihren Vorrat an Indium, zum Teil wenigstens, hergestellt. In Oberharzer Erzen, sowie in den Produkten der Hütten zu Clausthal und Lautenthal hat STRENG jedoch, im Gegensatz zu den genannten Unterharzer Funden, keine Spur Indium, wohl aber Thallium nachweisen können.

Ich habe einen Teil des von mir benutzten Indiums aus sogenanntem Zement-Kupfer („Fällkupfer“, aus Vitriollaugen durch Sieden mit Zink abgeschieden) von Oker gewonnen.

Herr Dr. LINDEMANN in Oker benachrichtigte mich freundlicherweise davon, daß er aus diesem Material etwas Indium gewonnen habe und unterstützte mich in meinen Bemühungen, von der Hütten-direktion eine größere Menge des Fällkupfers zur Gewinnung des Indiums zu erhalten.

320 g des genannten Materials wurden in Salpetersäure gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure abgeraucht.

Der Rückstand, der nun zum großen Teile aus Bleisulfat bestand, wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, nach der Filtration das Filtrat stark verdünnt und mit Schwefelwasser-

¹ Nach einer brieflichen Mitteilung von C. RUNGE.

² STRENG, *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 1865, 191.

³ *Journ. prakt. Chem.* 98, 26.

stoff gefällt. Nach längerem Aufkochen und Filtrieren vom ausgeschiedenen Schwefelkupfer und den übrigen Schwefelmetallen wurde die indiumhaltige Lösung in der üblichen Weise, wie bei der Gewinnung des Indiums aus Blenden, weiter verarbeitet. Der Gehalt des Fällkupfers an Indium ergab sich zu 0.13⁰/₀. Trotz dieser verhältnismässig reichlichen Ausbeute ist diese Art der Indiumdarstellung recht zeitraubend, umständlich und wegen des grossen Verbrauches von Salpetersäure auch kostspielig. Ein Versuch, das Indium durch Behandeln des Metallschlammes mit heisser Salzsäure zu extrahieren, schlug fehl, indem die Lösung zwar in grösseren Mengen die anderen Bestandteile, nämlich Kupfer, Blei, Eisen, Zink, Kadmium, auch etwas Thallium, enthielt, von Indium aber nur Spuren.

Da sich inzwischen eine andere, weit ergiebigere Indiumquelle auf Oberharzer Gebiete erschlossen hatte, sah ich von der Verarbeitung des Fällkupfers von Oker in grösserem Mafsstabe ab. Gelegentlich einer Untersuchung des in der Clausthaler Hütte beim Abstiche der Schlacke und beim Ausfliessen des Bleis aufsteigenden Rauches wurde auch die weiflich-gelbe Staubmasse, die sich aus diesem Rauche an der Aufsenseite der Öfen, namentlich aber auch in einem über dem Bleiabflusse angebrachten Abzugsrohre absetzte, untersucht. Die Bestandteile des Schlackenrauches und des Bleirauches waren danach dieselben, jedoch in verschiedenen Mengenverhältnissen vorhanden. Während in ersterem etwa 30⁰/₀ Blei, 0.3⁰/₀ Antimon, 15⁰/₀ Eisen und 6¹/₂⁰/₀ Zink gefunden wurden, betrug der Gehalt des letzteren an denselben Metallen resp. 63⁰/₀; 14⁰/₀; 2¹/₂⁰/₀; 1⁰/₀. Im Bleirauche fand ich aber ferner zu meiner grössten Überraschung auch Indium und zwar in der verhältnismässig sehr grossen Menge von 0.2⁰/₀. Die Untersuchung grösserer Mengen des Pulvers lieferte noch einige andere Bestandteile. Beim Aufschliessen mit Salzsäure in der Hitze (die Masse erwärmte sich beim Übergiessen mit roher Salzsäure von selbst sehr stark) waren in der Lösung neben den schon genannten Elementen auch noch Arsen, Kupfer und Kadmium deutlich nachweisbar, beim Aufschliessen mit konzentrischer Schwefelsäure ging jedoch kein Antimon und Indium, dafür aber etwas Aluminium in Lösung über.

Die Entdeckung dieses bisher unbekannten Oberharzer Indiumvorkommens setzte mich in den Stand, einen grossen Teil der notwendigen, mit viel Substanzverlust verbundenen Vorarbeiten meist analytischer Natur mit der Ausbeute aus 5 kg dieses Staubes auszuführen.

Das Material wurde längere Zeit mit (etwas verdünnter) roher Salzsäure in der Hitze digeriert, die überstehende Flüssigkeit vom Rückstande abgegossen, stark verdünnt, wobei viel Bleichlorid ausfiel, das Filtrat von letzterem durch Schwefelwasserstoff vom Antimon und den letzten Anteilen des Bleies befreit, durch überschüssiges Ammoniak das Indium neben Eisen als Hydroxyd abgeschieden und in der üblichen Weise mit primärem Ammoniumsulfid (an Stelle des Natriumsulfids) isoliert.

Diese reiche Indiumquelle, welche sich zur Darstellung des Metalls wegen der großen Einfachheit der Methode ausgezeichnet eignete, ist leider kurze Zeit nach der Entdeckung wieder völlig versiegt. Neue Anteile vom abgesetzten Staub enthielten auch nicht eine Spur Indium mehr, sei es, daß indiumhaltige Blende nur zufällig einmal mit dem Bleiglanz zusammen auf Clausthaler Gruben — also gewissermaßen als Nest — abgebaut wurde, sei es, daß infolge der jetzt etwas abgeänderten Schmelzarbeit mit veränderter Beschickung das Indium fast vollständig als Bestandteil der Schlacken ausgeschieden wird. Ich habe noch keine Zeit gehabt, in dieser Richtung Nachforschungen abzuhalten.

Den bei weitem größten Teil des verwendeten Indiummaterials habe ich dann direkt als Metall aus der Fabrik von DE HAËN-Hannover bezogen, vermutlich also Unterharzer Indium. Das in Stangenform gegossene Metall zeigte oberflächlich graue Farbe, war sichtlich härter als das später daraus dargestellte reine Indium und enthielt an Verunreinigungen Kupfer, Blei, Zink, Kadmium, Eisen und etwas Antimon, also alle die Elemente, die neben Indium auch im Clausthaler Bleirauche gefunden worden waren.

Die Darstellung von reinem Metall.

Ich ging von der Ansicht aus, daß das Indiumoxyd In_2O_3 diejenige Verbindung sei, die sich bei weitem am besten zur quantitativen Bestimmung des Indiums und damit auch zu einer exakten Atomgewichtsbestimmung eigne. Abgesehen von der Natriumgoldchloridmethode WINKLERS waren ja auch alle früher ausgeführten Analysen zur Ermittlung des Verbindungsgewichtes auf die Überführung des Metalles in Oxyd gegründet. In der Literatur fand sich auch die Angabe, daß das Oxyd selbst bei Weißglut beständig sei. Außerdem war bei dieser Methode die natürlichste Bezugsgröße für das Atomgewicht, die internationale Einheit: Sauerstoff = 16.000,

ohne jede Umrechnung unmittelbar gegeben, das Verbindungsgewicht also ohne jede Abhängigkeit von demjenigen anderer Elemente direkt berechenbar.

Die weiterhin als Grundlage in Aussicht genommene Umwandlung des Metalles in Sulfid mußte im Gegensatze dazu wegen des relativ schlecht bekannten Atomgewichtes des Schwefels als weniger geeignet erscheinen. Irgendwelche anderen Indiumsalze glaubte ich nicht berücksichtigen zu sollen, da sie teils zerfließlich oder doch für eine Reindarstellung durch Umkristallisieren zu löslich sind, teils bezüglich der Konstanz ihrer Zusammensetzung mein Mißtrauen erregten. Insbesondere habe ich von einer Bestimmung des Schwefels im Sulfid oder der Schwefelsäure im Sulfat von vornherein abgesehen, da meine Erfahrung auf dem Gebiete der Schwefelsäurebestimmung in Gegenwart von Schwermetallsalzen jede Aussicht auf einige Genauigkeit derartiger Methoden in dem vorliegenden Falle abschnitt.

Ich war also darauf angewiesen, vor allem eine brauchbare Methode zur Darstellung von Metall aus reinen Indiumsalzen zu finden. Bisher erhielt man das Metall entweder durch Fällung mit Hilfe kompakten Zinks und Zusammenschmelzen des abgeschiedenen Indimpulvers, oder durch Reduktion des Oxyds mit Natrium in der Hitze und „Garmachen“ der gebildeten Natriumindiumlegierung unter flüssigem Natriumkarbonat oder endlich durch Reduktion von Oxyd im Wasserstoffstrome. Die beiden ersten Methoden schienen mir ohne weiteres mit wesentlichen Nachteilen behaftet. Auf Zink schlägt sich Indium sicher nicht in zinkfreiem Zustande nieder, wie ja überhaupt die gegenseitige Löslichkeit der Metalle die Ausfällung eines Metalles durch ein anderes als unsicher erscheinen läßt. Auch die Reingewinnung von Indium aus einer Legierung mit Natrium kann keinen Anspruch auf den Namen einer exakten Methode machen, da bekanntlich alles Abtreiben und „Garmachen“ bei metallurgischen Probiermethoden nur Annäherungsmethoden von teilweise allerdings recht großer Annäherung an die Wahrheit (bei glücklicher Kompensation entgegengesetzter Fehler) umfaßt. So blieb noch die Reduktion des Oxyds mit Wasserstoff übrig.

Wenn ich auch schließlic diese an sich einwandsfreie Methode nicht anwandte, weil die Notwendigkeit, das Metall bei hohen Temperaturen mit Silikaten in Berührung zu bringen, die Gefahr immer neuer Verunreinigung in sich schloß, und außerdem sehr bald die elektrolytische Abscheidung sich als weit bequemer und sicherer

erwies, so fand ich doch hierbei Gelegenheit, eine noch nicht völlig aufgeklärte Erscheinung, die Blaufärbung der Flamme des dabei entweichenden überschüssigen Wasserstoffs, zu verfolgen. REICH und RICHTER fanden schon, daß die Blaufärbung der Wasserstoffflamme unter diesen Umständen sich auch durch Waschen des Gases mit verdünnten Säuren oder durch starkes Erhitzen des Indium enthaltenden Gases vor dem Austritt nicht beseitigen läßt. Der letzteren Operation lag offenbar die Annahme zugrunde, daß es sich um eine Metallwasserstoffverbindung handeln könne. Abgesehen von der Stellung des Indiums im periodischen System, welche gegen eine derartige Annahme spricht, wäre, wie auch WINKLER bemerkt, dann auch das Auftreten indiumhaltigen Wasserstoffs beim Lösen von Indium oder indiumhaltigen Zink in Säuren zu erwarten, was nie beobachtet worden ist.

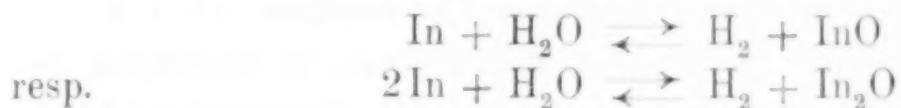
WINKLER hat zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse das indiumhaltige Gas über Wasser aufgefangen, längere Zeit in Berührung mit dem Wasser stehen lassen und nach einiger Zeit die Abscheidung grauer Häutchen, die er als Metall anspricht, an den Gefäßwänden beobachtet; hiernach brannte der Wasserstoff farblos. Er glaubt es auf Grund dieser Erfahrungen mit einer Verdampfung von Indiummetall bei der Reduktion des Oxyds zu tun zu haben. Zwar hatte er beim Überleiten von Wasserstoff über blankes, geschmolzenes Indium niemals etwas Ähnliches beobachten können, doch schien ihm in dem vorliegenden Falle die feine Verteilung des Metalls in Gestalt zahlloser Kügelchen die gröfsere Neigung zum Verdampfen erklären zu können. Dem letzteren Gesichtspunkte wird man mit Rücksicht auf die in neuerer Zeit unzweideutig bewiesene Verschiedenheit in der Dampftension von Metallen bei verschiedener Oberflächengröfse¹ zustimmen müssen, wenigstens prinzipiell und doch glaube ich, daß die Erscheinung auch dadurch nicht quantitativ erklärt werden kann, zumal da der Dampfdruck des Indiums selbst bei 1450° nach meinen Erfahrungen sehr klein sein muß, und in dem einen Falle vollständige Nichtflüchtigkeit auch gegenüber der so empfindlichen Reaktion der Flammenfärbung, im andern Falle recht grofse Flüchtigkeit angenommen werden müßte.

Es handelt sich hier wahrscheinlich um Verstäubungserscheinungen, also um mechanisch mitgerissenen, mit dem suspendierenden Gase alle Waschflüssigkeiten passierenden, sehr feinen Metall-

¹ MITTASCH, *Zeitschr. phys. Chem.* 40, 1—87.

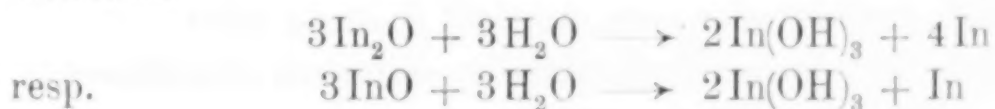
staub. Möglicherweise kann aber auch die Entstehung einer flüchtigen Verbindung die Veranlassung zu der beobachteten Erscheinung sein.

Die Entdeckung eines im Gegensatze zu dem schwerflüchtigen Sulfid sehr leicht flüchtigen Indiumsulfürs (s. weiter unten) legt die Vermutung nahe, daß man es hier mit einem, verglichen mit dem Oxyd, ebenfalls erheblich flüchtigen Oxydul zu tun hat, das sich als Dampf dem Wasserstoff entsprechend dem Gleichgewichte:



(wirklich reines Oxydul wird wohl noch niemand unter den Händen gehabt haben) beimischt, bei fortschreitender Abkühlung fest wird, aber als Staub in feinsten Verteilung den Wasserstoff ebenfalls hartnäckig begleiten kann. Das Verhalten derartiger Nebel, die allen Waschflüssigkeiten trotzen, ist ja hinlänglich bekannt.

Ich habe denn auch durch Filtration des Gases durch Watte die Blaufärbung der Flamme momentan beseitigen können, wodurch das Vorhandensein einer heterogenen Beimischung evident bewiesen ist. Die Watte färbte sich dabei grau. Wenn WINKLER nach dem Stehen des Gases über Wasser wirklich sicher Metall nachgewiesen hat, so liegt darin kein Widerspruch. Bekanntlich zerfallen auch andere Verbindungen des niederwertigen Indiums in solche des dreiwertigen und in Metall; es könnte sich also ganz gut um die Reaktion



handeln. Das Hydroxyd kann sich in den in Betracht kommenden kleinen Mengen der Beobachtung entziehen oder auch in Wasser lösen.

Ich habe die Versuche, auf diese Weise Metall darzustellen, sehr bald aufgegeben, da ich in der Elektrolyse ein weit bequemerer Hilfsmittel fand.

Als Elektrolyt wurden Sulfatlösungen verwendet, da bei der Elektrolyse von Chloriden ein Angriff der Anode durch Chlor zu befürchten stand, und bei Nitraten die entstehende freie Salpetersäure mit Rücksicht auf die unedle Natur des Indiums der Elektrolyse hinderlich sein mußte. Die Stärke der sich bildenden Schwefelsäure wurde noch weiter teilweise durch Zusätze von Am-

moniumsulfat abgeschwächt. Acetat und komplexe Cyanidlösung neigten sehr zur Ausscheidung von Hydroxyd infolge der durch die Stromwärme hervorgerufenen Temperaturerhöhung des Bades, die beim Sulfat auf die Abscheidung sogar günstig wirkte.

Vorversuche mit verschiedenen Badspannungen an schwach sauren Sulfatlösungen ergaben bis etwa 4.5 Volt keine merkliche Abscheidung von Indium trotz einer Stromstärke von etwa 1 Amp. Bei 4.3 Volt wurde direkt Wiederauflösung eines bei höherer Badspannung abgeschiedenen Indiumüberzuges beobachtet.

Bei 5 Volt erfolgte jedoch die Elektrolyse in durchaus erwünschter Weise. Das Indium schied sich mit silberweißer Farbe als zusammenhängender, blanker Überzug auf Platin aus.

Zur Gewinnung reinen Metalls aus dem unreinen DE HAËNSchen sollte die fraktionierte Elektrolyse angewandt werden. Die Metalle von geringerer Lösungstension (Kupfer, Blei und Antimon) wurden vorher aus der schwach sauren Lösung des Metalls in Salpetersäure durch Elektrolyse mit 3 Volt und 0.8 Amp. während 33 Stunden teils kathodisch teils anodisch abgeschieden. Es stand zu erwarten, daß die elektropositiveren Verunreinigungen, also Zink, Kadmium und Eisen, bei fraktionierter Elektrolyse mit möglichst niedriger Badspannung sich hauptsächlich in den letzten Fraktionen anreichern, die ersten Fraktionen also annähernd reines Indium ergeben würden.

Bei einer konstant gehaltenen Badspannung von 5 Volt wurden nacheinander 6 Fraktionen Indium aus der mit Ammoniumsulfat versetzten Lösung des Sulfats abgeschieden. Als Kathoden dienten dabei Platindrahtnetzelektroden, als Anoden Platinspiralen.

Die Gewichte der einzelnen Fraktionen betrugen ungefähr:

3.6, 2.3, 2.2, 3.4, 3.2, 2.0 g zus. 16.8 g,

so daß im rückständigen Elektrolyten noch etwa $2\frac{1}{2}$ g Indium enthalten sein mußten.

Zur Prüfung der Reinheit der einzelnen Fraktionen wurden Atomgewichtsbestimmungen davon ausgeführt. Das Metall wurde von der Kathode mit Salpetersäure von genau bekannten Verdampfungsrückstand abgelöst und mit Hilfe gleichfalls geprüften Wassers in einen Platintigel übergeführt, dessen Inhalt auf dem Wasserbade verdampft, dann mehrere Stunden im Trockenschranke bei $100-110^{\circ}$ weiter getrocknet, schließlic über kleiner freier Flamme völlig entwässert wurde. Darauf wurde die Zersetzung des Nitrats durch Glühen erst über dem Bunsenbrenner, schließlic in

der großen Flamme eines kräftig wirkenden Teclubrenners vollzogen, wobei ein Luftstrom durch den durchlochten Platindeckel mit Hilfe eines Porzellanrohres eingeleitet wurde.

Auch nach 10 maligem Glühen durch je 15 Minuten bis vier Stunden war das Gewicht des Oxyds noch nicht konstant. Auf der Wage wurden stets sehr merkliche Gewichtszunahmen (etwa 1 mg und mehr) beobachtet. Am Deckel und im oberen Teile des Tiegels fand sich ein dunkelbraunes Sublimat vor, leicht in Salzsäure löslich und mit der direkten Flamme des Teclubrenners vertreibbar, das als Kadmiumoxyd identifiziert wurde.

Das Atomgewicht berechnete sich aus dem zuletzt ermittelten Gewichte des Oxyds zu etwa 124, wies also auf die Anwesenheit einer flüchtigen Verunreinigung, eben des Kadmiumoxyds, hin.

Da sich also das elektropositivere Kadmium in merklicher Menge schon in der ersten Fraktion vorfand, unterblieb die Bestimmung des Atomgewichtes der übrigen Fraktionen.

Das Oxyd der ersten Fraktion war übrigens ziemlich dunkelgelb, das der zweiten erheblich heller gefärbt.

Es hatte sich weiterhin der Übelstand herausgestellt, daß die Platinkathoden, die nach der ersten Abscheidung und Wiederablösung von Indium nur oberflächlich grau, wie angeätzt, erschienen, bei den folgenden Malen weitere Veränderungen erlitten, indem beim Wiederauflösen des Überzuges auch pulveriges Platin mit abfiel, so daß das vorher konstante Gewicht der Elektroden sich änderte. Es wurde den späteren Versuchen daher Indium zugrunde gelegt, das nicht als blanker Überzug, sondern als kristallinischer Metallschwamm nach weiter unten angegebenen Verfahren abgeschieden war; ferner wurde auch das Glühen über dem Gasbrenner, bei dem immerhin eine Reduktion des Oxyds denkbar ist, durch Erhitzen in dem auf gemessene Temperaturen gebrachten, elektrisch angeheiztem Widerstandsofen (zunächst im HOLBORNSchen Tiegelofen, später im vertikalen Röhrenofen) ersetzt.

Vor allem aber wurde eine gründliche Reinigung der einzelnen Fraktionen auf chemisch-analytischem Wege vorgenommen.

Das Metall bzw. Oxyd wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in der Hitze mit einem großen Überschuss von Ammoniak gefällt, dann von der überstehenden Flüssigkeit teils durch Dekantieren, teils durch Filtrieren und Auswaschen mit ammoniumsulfathaltigem Ammoniak getrennt.

Diese Operationen wurden nach dem Wiederauflösen des

Hydroxyds in verdünnter Schwefelsäure 6—10 mal wiederholt, bis die Waschwasser, die anfangs merkliche Mengen Zink und Kadmium enthielten, von diesen Metallen frei waren. Zur Trennung von dem nur in geringer Menge vorhandenen Eisen wurde mehrfache Fällung mit Ammoniumbisulfid in der Hitze vorgenommen.

Aus dem durch Auflösung des basischen Indiumsulfids in verdünnter Schwefelsäure hergestellten Sulfat wurde dann das gereinigte Metall durch Elektrolyse von neuem abgeschieden. Das Verfahren war jetzt ein etwas anderes. Anstatt einer Drahtnetzelektrode wurde als Kathode eine Spitzenelektrode gewählt, in der Weise, daß ein Silberdraht von oben her mittels Gummistopfen in ein ziemlich enges Glasrohr eingesetzt, aus dem unteren, offenen Ende des Rohres nur etwa 1—5 mm weit hervorragte. Hier schieden sich die ersten Anteile von Indium bei der Elektrolyse fest haftend ab, und als Kathode fungierte weiterhin das elektrolytisch abgeschiedene Indium. Eine Verunreinigung des letzteren durch die Substanz der Kathode war unmöglich, zumal da beim Ablösen des ausgeschiedenen Indiums die Trennung nicht, wie bei Platindrähten beobachtet, an der Kathode selbst, sondern an den ersten Anteilen des Indiums erfolgte, so daß die Spitze dauernd mit Indium bedeckt war; Silber kam also garnicht in Berührung mit dem Elektrolyten, wenn erst einmal eine Elektrolyse stattgefunden hatte. In der Tat liefs sich auch niemals in der salpetersauren Lösung des so dargestellten Indiums auch nur die geringste Spur Silber nachweisen. Zur Elektrolyse wurde anfangs eine Badspannung von 24 Volt benutzt, die im Verlaufe der Elektrolyse bei einer maximalen Stromstärke von 5 Ampère bis auf 8 Volt verringert werden konnte, in dem Maße, wie durch die Erwärmung des Elektrolyten und die Anreicherung freier Schwefelsäure die Leitfähigkeit des Bades stieg. Als Anode diente, um ein Angreifen infolge zu hoher Stromdichte zu vermeiden, eine Drahtnetzelektrode der üblichen Größe.

Die Abscheidung des Indiums erfolgte unter den angegebenen Bedingungen in Form eines glänzenden, stark verästelten Metallbaumes, über dessen Eigenschaften weiter unten nähere Angaben folgen.

Erneute Atomgewichtsbestimmungen an dem gereinigten, kristallisierten Metall geben dann bedeutend niedrigere, aber noch sehr schwankende Werte.

Es wurden dazu verwandt:

- a) 1.8168 g Metall von Fraktion 1 und 2
- b) 2.6723 g Metall von Fraktion 3 und 4
- c) 2.1386 g Metall von Fraktion 4
- d) 2.8963 g Metall von Fraktion 5
- e) 4.0469 g vom Rückstand.

Zwei Versuche, darunter der mit Fraktion 6, verunglückten.

Die Behandlung des Metalls war wieder dieselbe, wie zuvor. Nachdem unter gelindem, später stärkerem Erhitzen, wobei der Platintiegel zum Schutze gegen Flammengase in einen Porzellantiegel gestellt wurde, das Nitrat zersetzt war, geschah das weitere Glühen im elektrischen Ofen bei 1000 bis 1050°. Gewichtskonstanz wurde erst nach sehr oft wiederholtem Erhitzen erreicht; die gewonnenen Zahlen waren jedoch infolge sehr rascher Änderung des Gewichtes auf der Wage mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Es wurden als Atomgewichte die Werte gefunden:

- a) 113.7; b) 114.1; c) 113.9; d) 114.5; e) 114.9.

Alle diese Versuche sollten jedoch lediglich als Vorversuche dienen und zeigten, daß zur Erzielung einiger Genauigkeit die Verwendung erheblich größerer Mengen notwendig war.

Das Material sämtlicher Fraktionen wurde daher wieder vereinigt und, da inzwischen als Verunreinigung wieder etwas Eisen hinzugekommen war, nochmals gründlich gereinigt.

Nach dem Fällern mit Ammoniak als Hydroxyd, wobei völlige Reinheit von Zink und Kadmium nachgewiesen wurde, wurde zur Trennung vom Eisen ein anderer Weg eingeschlagen, da die Sulfidmethode sich bei erneuter Prüfung als keineswegs ganz zuverlässig erwies.

Zur Trennung von Zink und Kadmium ist sie überhaupt nicht brauchbar, da beide Metalle sich dabei dem Indium ganz gleich verhalten, also ebenfalls Niederschläge geben. Aber auch die Eisenoxydsalze werden beim Kochen mit primärem Ammoniumsulfid weiß gefällt, und bei Ferrisalzen kann dasselbe nach der Reduktion zu Ferroverbindungen eintreten.

Die von DENNIS und GEER als brauchbar befundene Methode der Trennung von Eisen und Indium durch Ausschütteln der mit Rhodanid versetzten sauren Lösung mit Äther, in dem Ferrirhodanid leicht löslich ist, habe ich ebenfalls mehrfach versucht, für geringe Mengen von Eisen aber ungeeignet gefunden. In diesem

Fälle sind ziemlich stark saure Lösungen und ein beträchtlicher Überschufs an Rhodanid erforderlich, zumal da Rhodanwasserstoff bei jedesmaligem Ausschütteln offenbar in größeren Mengen in die ätherische Phase übergeht. Dadurch wird immer erneuter Zusatz der Reagentien bei jedem neuen Ausschütteln nötig, und dabei wird auch Indiumrhodanid in ganz erheblichen Quantitäten mit ausgeschüttelt, wenn die Trennung des Eisens nur einigermaßen vollständig sein soll.

Die bei weitem sicherste Trennungsmethode von Indium und Eisen scheint mir die auf die verschiedene Löslichkeit der beiden Sulfide gegründete zu sein. (Die Pyridinmethode von DENNIS und GEER habe ich noch nicht anwenden können.) Indiumsalze geben in schwach schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Indiumsulfid, in dem sich allerdings anfangs (wohl infolge isomorpher Beimischung) auch etwas Schwefeleisen, das für sich unter gleichen Bedingungen nicht ausfällt, vorfindet; bei mehrfacher Wiederholung der Fällung, wobei auf Verwendung ganz eisenfreien Filtrierpapieres vor allem gesehen werden muß, gelangt man jedoch schließlich zu ganz reinem Indiumsulfid.

Zu demselben Ziele kommt man, wenn man beide Sulfide aus essigsaurer Lösung fällt, das Gemenge vom Filter spült und mit Wasser unter Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser und einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure sowie Ammoniumsulfat in einer Flasche ordentlich schüttelt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ist das Eisen ebenfalls beseitigt. Zum Auswaschen des Indiumsulfids muß stets Wasser benutzt werden, das Ammoniumsalze enthält, da das Sulfid sehr leicht kolloidale Lösungen bildet.

Nun macht man aber bei länger sich hinziehenden Versuchen die Beobachtung, daß vorher völlig eisenfreie Indiumsalze nach einiger Zeit, wohl infolge der häufigen Berührung mit Porzellan und Glas, vielleicht auch aus dem Staube der Luft, immer wieder deutlich nachweisbare Mengen Eisen aufgenommen haben. Eine Reinigung davon nach der Sulfidmethode wäre bei der häufig auftretenden Notwendigkeit dieser Operation recht langwierig und lästig. Deshalb war es mir äußerst erwünscht, durch die Bearbeitung der Halogenverbindungen eine weitere Reinigungsmethode aufzufinden, die in weit kürzerer Zeit und bequemer zum Ziele führt. Sie soll weiter unten besprochen werden.

Im Verlaufe meiner Arbeit ist das Indium von mir sehr häufig nach dieser Methode gereinigt worden.

Das aus den nunmehr so weitgehend, als irgend möglich, von allen Spuren von Verunreinigungen befreiten Indiumsalzen durch Elektrolyse, wie oben beschrieben, kristallinisch abgeschiedene Metall wurde mit Wasser, sodann mehrfach mit Alkohol gewaschen und bei etwa 100° im Trockenschranke getrocknet. Es erwies sich als luftbeständig und wurde als Ausgangsmaterial für die genauen Atomgewichtsbestimmungen benutzt.

Instrumente und Hilfsmittel.

Alle Wägungen wurden auf einer kurzarmigen Wage von WESTPHAL-Celle ausgeführt. Die Empfindlichkeit war bei 10 g beiderseitiger Belastung derartig, daß 0.0001 g Übergewicht eine Nullpunktverschiebung von 0.23 Teilstreichen an der Zeigerskala bewirkte. Die Gewichte bestanden aus platinierterm Messing, die Bruchteile des Gramms aus Platin.

Die Prüfung der Gewichte ergab Richtigkeit bis zu 10 g. Um die mit kleinen Fehlern behafteten Stücke größeren Gewichtes nicht benutzen zu müssen, wurden schwerere Gegenstände möglichst vollständig austariert und zwar in der Regel mit einer Tara aus demselben Material, also Platin mit Platin, Glas mit Glas u. s. w. Größere Gegenstände wurden nicht in Exsikkatoren gestellt, sondern blieben längere Zeit in der Wage selbst, zugleich mit der Tara, stehen. Die Zusammensetzung der Luft im Wagenkasten wurde mit Hilfe einiger mit festem Kaliumhydroxyd gefüllter Gefäße nach Möglichkeit konstant erhalten. Taren verschiedenen Materials und verschiedene Gefäße behielten unter diesen Umständen, wie tagelang fortgesetzte Beobachtungen ergaben, dauernd gleiches Gewicht.

Goochtiegel wurden zu Präzisionsbestimmungen überhaupt nicht benutzt, da auch bei Verwendung eines durch die Analyse als solcher identifizierten Amphilolasbests Gewichtskonstanz nicht mit absoluter Sicherheit erreicht werden konnte, wenn die Tiegel auf höhere Temperaturen erhitzt werden mußten.

An Platintiegeln wurde nach längerem Erhitzen auf 1200—1500° deutliches Auftreten kristallinischer Struktur beobachtet. Auch kürzeres Erhitzen auf solche Temperaturen bewährte sich stets als gutes Mittel, um Platingeräte von fleckigen Stellen und allerhand geringen Verunreinigungen zu befreien.

Zum Zwecke der Wägung hygroskopischer Substanzen in größeren Platintiegeln wurden konisch geformte Wägegläser mit

völlig dicht aufgeschliffenem Deckel und Hahnrohr in letzterem¹ verwendet.

Der Tiegel wurde noch heiss in ein solches Wägegglas gestellt, der Deckel aufgesetzt und der Hahn verschlossen, worauf das Gefäß zugleich mit einem als Tara dienenden zweiten, gleich grossen Wägegglas derselben Form in die Wage gestellt wurde. Nach Verlauf einer Stunde wurde der Hahn des ersten Glases für 15 Sekunden geöffnet und dann gleichzeitig mit dem bis dahin offenen Hahne der Tara geschlossen. Beide Gefässe enthielten somit ein gleiches Volum Luft von derselben Temperatur und Zusammensetzung, was mit Rücksicht auf das erhebliche Volum dieser Gläser zur Ausschaltung etwaiger Temperaturschwankungen erwünscht war.

Als Wärmequelle für alles Erhitzen und Glühen diente bei den Atomgewichtsbestimmungen, soweit die Behandlung der als Bestimmungsform gewählten Stoffe in Betracht kam, lediglich ein elektrisch geheizter Vertikal-Röhrenofen der Firma W. C. HERAEUS von 6.5 cm Heizraumdurchmesser. Nach Verbesserung der ursprünglichen Wärmeisolation liessen sich damit bei einer Stromstärke von 28—29 Ampère Temperaturen von 1500° und noch darüber erreichen. Die Betriebsspannung betrug meist 110 Volt, jedoch wurden zur Erzeugung niedriger Temperaturen auch geringere Spannungen benutzt. Die Handhabung des Ofens bietet Dank der durch Kurbel und Seil zu bewirkenden vertikalen Beweglichkeit grosse Bequemlichkeiten. Zur genauen Messung der erreichten Temperatur wurde ein Platinrhodium — Platin — Thermoelement in Verbindung mit einem Präzisionsvoltmeter von SIEMENS & HALSKE gebraucht. Bei den höchsten Temperaturen bestand die Unterlage für die im Ofen stehenden Gefässe aus feuerfestem Ton, da Platin und Biskuitmasse schon merkliches Schmelzen und Backen zeigten.

Atomgewichtsbestimmungen.

1. Überführung von Metall in Oxyd.

Die ganze Operation des Auflörens, Trocknens und Glühens wurde stets in demselben Gefässe, einem Platintiegel von etwa 50 ccm Inhalt, ausgeführt. Das Metall wurde als kristallinischer Schwamm oder in Form eines Blockes, der aus dem Schwamm durch kräftige Pressung im Diamantmörser hergestellt worden war, auf den Boden des Tiegels gebracht und mit wenig Wasser an-

¹ Nach meinen Angaben von GREINER u. FRIEDRICH, Stützerbach (Thür.) zu beziehen.

gefeuchtet, worauf konzentrierte Salpetersäure, anfangs unter Kühlung, gegen Ende der Reaktion unter Erwärmen, tropfenweise hinzugefügt wurde. Um ein Verspritzen zu vermeiden, bedeckte ich den Tiegel mit einem in der Mitte durchbohrten Uhrglas und stellte auf dieses wiederum einen kleinen Trichter. Die Salpetersäure tropfte auf die Außenwand des Trichters, floss unter seinem Rande hindurch und gelangte durch das Loch im Uhrglase ins Innere des Tiegels, wo sie das Metall unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyd löste. Das Gas fand durch das Trichterrohr seinen Ausweg, wobei die mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen Gelegenheit hatten, sich niederzuschlagen. Es fand auch eine ziemlich lebhafte Verdampfung von Salpetersäure statt. Ich habe mich davon überzeugt, daß bei dieser Operation keine Spur von Indium durch Weggehen von Flüssigkeitsnebeln verloren ging, indem ich das Ganze unter ein großes Becherglas und beides zusammen auf ein großes Uhrglas stellte und die an den Wänden des Becherglases sich kondensierende Flüssigkeit nach längerem Stehen auf Indium prüfte. Nach völliger Lösung des Indiums, die namentlich bei kompakten Stücken schliesslich Erwärmung erforderte, wurden Uhrglas und Trichter in den Tiegel abgespült, und letzterer mit Hilfe eines Platinblecheinsatzes zum Abdampfen auf das Wasserbad gesetzt. Ein darunter angebrachtes Nickeldrahtnetz verhinderte, daß etwas von dem Wasserbadwasser vermöge der darin gelösten Verunreinigungen durch Spritzen das Gewicht des Tiegels änderte. Die Nitratlösung dampfte in einigen Stunden bis auf einen syrupösen Rückstand ein, der auch nach mehreren Stunden keine Neigung zum Kristallisieren zeigte, sondern zwar erstarrte, aber völlig homogen und durchsichtig blieb. Die weitere Entwässerung geschah dann durch vorsichtiges Erwärmen von oben, indem bei aufgelegtem Deckel eine darüberhinstreichende Bunsenbrennerflamme allmählich immer mehr in Berührung mit dem Deckel gebracht wurde. Wenn die Entwicklung von Wasser- und Säuredämpfen aufgehört hatte und das Nitrat als weiße, feste Masse erschien, wurde der Platintiegel in einen weiteren Porzellantiegel gesetzt, und durch nach und nach gesteigertes Erhitzen von unten das Nitrat zersetzt. Wenn die anfangs sehr lebhafte Entwicklung von Stickstoffdioxyd aufgehört hatte, wurde der bedeckte Platintiegel der Hitze des schon vorher auf die gewünschte Temperatur gebrachten elektrischen Ofens ausgesetzt, nach beendetem Glühen eine bestimmte Zeit ein Exsikkator über Kaliumhydroxyd gelassen und dann möglichst rasch ebenfalls in bedecktem Zustande

gewogen. Das auf diese Weise erhaltene Oxyd zeigte eine auffallend dunkle Farbe, nämlich gelb mit einem Stich ins Zimtbraune, und sehr zahlreiche nadelartige Aggregate, so daß ganze Stücke oberflächlich wie Samt aussahen. Sehr auffallend war auch seine außerordentliche Neigung, selbst im bedeckten Tiegel auf der Wage Wasser anzuziehen. Trockenes Kohlendioxyd nahm es dagegen nur in sehr geringer Menge auf.

Die zu den Versuchen benutzte Salpetersäure verdampfte ohne jeden Rückstand, während in 50 ccm des destillierten Wassers 0.0001 g nichtflüchtiger Rückstand enthalten war.

Versuch 1.

9.4008 g Indium gaben Oxyd:

Dauer	Temperatur in °	Gewicht des Oxyds in g	Nr.
des Erhitzens			
1 ^h	1000	11.3885	1
auf der Wage steigend bis		11.4037	
2 ^h	1000	11.3847	2
auf der Wage		11.3978	
3 ^{1/2} ^h	1000	11.3843	3
auf der	{ 45'	11.3899	
Wage		11.3920	
2 ^{1/4} ^h	1000	11.3797	4
4 ^h	1000	11.3812	5
auf der Wage		11.3910	
1 ^h	1000	11.3797	6
1 ^h	1450	11.3397	7

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß es nicht möglich ist, durch Erhitzen des Oxyds auf nur 1000° zu konstantem Gewichte zu gelangen. Neigung zur Konstanz zeigt sich vorübergehend in den Werten der Zeilen 2 und 3, die eine Differenz von nur 0.0004 g aufweisen. Legt man der Berechnung des Atomgewichtes die Zahl der Zeile 2 zugrunde, so resultiert dafür der Wert 113.73 (ohne Korrektur für den luftleeren Raum, die übrigens bei dem fast gleichen Volumgewicht von Metall und Oxyd unwesentlich ist). Ebensogroße Berechtigung hat aber auch jede andere Zahl, die bei 1000° erhalten wurde, z. B. die der Zeile 6. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht zu 114.01. Veranlassung zu der Inkonstanz

der Oxydgewichte schien demnach eine zwar geringe, aber immerhin merkliche Verdampfung des Indiumoxyds zu sein, deren Betrag durch besondere Versuche (wovon weiter unten) in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt wurde. Es zeigte sich ein deutliches Ansteigen der Flüchtigkeit mit der Temperatur, und durch Extrapolation wurde als diejenige Temperatur, bei der im Verlaufe einer Stunde keine in Betracht kommende Menge Oxyd verdampfen konnte, 800—850° gefunden.

Sehr lästig war die Hygroskopizität des Indiumoxyds, die, wie aus der Tabelle hervorgeht, ganz erheblich ist.

Die Zeile 7 läßt den recht merklichen Betrag der Flüchtigkeit bei noch höherer Temperatur erkennen.

Die folgenden Versuche wurden nun unter Innehaltung der ermittelten zulässigen Maximaltemperatur ausgeführt.

Versuch 2.

9.2360 g Metall gaben, in der gleichen Weise wie vorher behandelt, Oxyd:

Dauer	Temperatur in °	Im Exsikkator	Gramme Oxyd	Nr.
des Erhitzens				
1/2 h	800—840		11.1920	1
steigt auf der Wage bis			11.2115	
1 h	800—860		11.1859	2
auf der Wage			11.1990	
1/2 h	820		11.1859	3
auf der Wage			11.1965	
1/2 h	830	10 h	11.1883	4
auf der Wage			11.2033	
1/2 h	820	1 h	11.1841	5
1/2 h	800—870	3/4 h	11.1823	6
1/2 h	800—840	3/4 h	11.1828	7
1/2 h	820—840	1 h	11.1826	8
1/2 h	800—870	1 h	11.1831	9
15'	1000	1 h	11.1814	10
auf der Wage			11.2012	
15'	1000—1030	1 h	11.1801	11
15'	1215	1 1/4 h	11.1752	12
15'	1270—1330	1 h	11.1714	13

Wie die Tabelle erkennen läßt, ist beim 7. Glühen (Zeile 7) Gewichtskonstanz eingetreten. Die größte Differenz beträgt in den Zeilen 7 bis 9 0.0005 g. Wenn der Berechnung der Mittelwert 11.1828 dieser drei Zahlen zugrunde gelegt wird, ergibt sich das Atomgewicht zu 113.86.

Versuch 3.

Angewandt wurden 9.3418 g Metall (das Oxyd jedes vorhergehenden Versuches wurde in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft, mit kochendem Wasser aufgenommen und elektrolysiert).

Nach siebenmaligem Erhitzen auf 800—840° während je 15 Minuten schwankte das Gewicht des Oxyds zwischen

11.3177 und 11.3182 g.

Das Mittel aus fünf Wägungen war 11.3180 g, woraus sich das Atomgewicht zu 113.45 berechnet.

Versuch 4.

9.1848 g Metall gaben nach dreimaligem Erhitzen durch $1\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 600—620° und darauf durch je 15 Minuten auf 800—830° (fünfmal) 11.1280 bis 11.1283, im Mittel 11.1282 g Oxyd, entsprechend dem Atomgewicht 113.42.

Versuch 5.

Dieser mit 9.2085 g Indium angestellte Versuch verunglückte, als Gewichtskonstanz des Oxyds noch nicht völlig erreicht war. Aus der letzten Wägung, die 11.1513 g Oxyd ergab, berechnet sich das Atomgewicht zu 113.76.

Versuch 6.

9.1232 g Indium gaben nach neunmaligem Erhitzen auf 800 bis 820° 11.0473 bis 11.0480 g Oxyd, im Mittel von fünf Wägungen 11.0477 g und mithin das Atomgewicht 113.77.

Die auf diesem Wege ermittelten Atomgewichte sind also, noch einmal zusammengestellt:

113.73—114.01	(1)
113.86	(2)
113.45	(3)
113.42	(4)
113.76	(5)
113.77	(6).

So ausgezeichnet auch die Zahlen der Versuche 5 und 6 und andererseits 3 und 4 untereinander stimmen, fehlt doch den ermittelten Werten die wünschenswerte Sicherheit, da die Versuche 1 und 5, weil nicht vergleichbar, ausscheiden müssen, und die übrigen zwischen 113.42 und 113.86, also um 0.44, schwanken.

Die später mitzuteilenden Versuche an den Indiumhaloiden beweisen, daß es sich tatsächlich, trotz der scheinbaren guten Übereinstimmung um Zufallswerte handelt, und daß die durch Überführen von Indium in Oxyd ermittelten Werte stets das Resultat der Kompensation einander entgegengewirkender Fehler sind. Bei zu niedriger Temperatur (bei der die Verdampfung des Oxyds noch nicht merklich wird) scheint ein im Oxyd infolge nicht völliger Umwandlung des Nitrats zurückbleibender Stoff (Nitrat, Stickstoffoxyde, Peroxydsauerstoff?) oder auch adsorbiertes Wasser (Hygroskopie) das Gewicht des Oxyds zu vermehren, bei höherer Temperatur wirkt die Flüchtigkeit des Oxyds im entgegengesetzten Sinne. Die erstgenannten Einflüsse scheinen bei Anwendung größerer Mengen Oxyd, welche Einschließungserscheinungen begünstigt, besonders wirksam zu sein.

Die folgenden Versuche 7 und 8 wurden auf Grund der Kenntnis der Flüchtigkeit des Oxyds bei verschiedenen Temperaturen unternommen, beanspruchen aber ebenfalls keine völlige Exaktheit, da die Flüchtigkeit bei gleicher Temperatur je nach der Beschaffenheit des Oxyds (fein oder infolge öfterer Verwendung schon gröber kristallinisch) sehr verschiedene Beträge annehmen kann. Die durch die Hygroskopizität etwa bedingten Fehler wurden durch die Anwendung der schon oben beschriebenen Wägegläser für Platintiegel ausgeschlossen. Die Methode war im übrigen die alte, nur wurde bei Versuch 8 der Tiegel offen erhitzt und war durch ein am Pyrometer angebrachtes Platindach gegen Hineinfallen von Verunreinigungen geschützt.

Versuch 7.

0.8022 g Metall lieferten durch Erhitzen des Nitrats auf 850° 0.9694 g Oxyd, beim Erhitzen auf 1000° 0.9687 g. Dem würden die Atomgewichte 115.1 und 115.6 entsprechen.

Die Verflüchtigung liefs hier bei 1000° sehr rasch nach, so dafs Gewichtskonstanz eintrat. Der Tiegel war allerdings bedeckt.

Versuch 8.

4.7807 g Metall gaben Oxyd:

Dauer des Erhitzens	Temperatur in °	Oxyd in g	Nr.
1 ^h	1000	5.7837	1
1 ^{1/4} ^h	1000	5.7802	2
1 ^h	1000	5.7790	3
1 ^h	1000	5.7797	4
1 ^h	1000	5.7792	5
1 ^h	1000	5.7789	6
2 ^h an der Luft gestanden		5.7924	

Auffallend ist der Wert der Zeile 4, der gegen den vorhergehenden sogar eine geringe Zunahme aufweist.

Die Flüchtigkeit ist auch hier nach kurzem Erhitzen auf 1000° anscheinend gleich Null, obwohl der Tiegel in offenem Zustande erhitzt wurde. Vermutlich konnte sich mangels entsprechender Ventilation des Ofenraumes bei der Verringerung der Flüchtigkeit des Oxyds aus dem Gasraum sogar wieder Oxyd im Tiegel niederschlagen. In den ersten drei Stunden der Erhitzung muß die Flüchtigkeit des Oxyds, die vorher zu $\frac{0.0006 \text{ g}}{1 \text{ Stunde}}$ für 1000° bestimmt worden war, auf Null herabgegangen sein. Berücksichtigt man daher die mittlere während dieser Zeit verflüchtigte Menge, so würde dem Mittelwerte der Zeilen 3, 5 und 6: 5.7790 der Betrag von 0.0012 g zu addieren sein, das wahre Gewicht des Oxyds also 5.7802 betragen. Das Atomgewicht berechnet sich daraus zu 114.79.

Wird die Flüchtigkeit des Oxyds gar nicht berücksichtigt und der genannte Mittelwert als wahres Gewicht angenommen, so beträgt das Atomgewicht 114.93.

Aus allen diesen Versuchen geht jedenfalls hervor, dafs die Überführung des Indiums über das Nitrat in das Oxyd keineswegs eine Präzisionsmethode darstellt, wenigstens solange nicht, als Korrekturen für die Flüchtigkeit des Oxyds noch nicht auf völlig einwandfreier Grundlage angebracht werden können.

Immerhin haben die beiden letzten Versuche gezeigt, daß die Temperatur von 800—850° entschieden nicht zur Darstellung reinen Oxyds hinreicht, wenn es sich um größere Mengen Substanz handelt, und daß auch die nach der Oxydmethode bei höheren Temperaturen erhaltenen Werte von den früher ermittelten sehr beträchtlich abweichen und die aus den im folgenden beschriebenen Haloidmethoden gefundenen Atomgewichtszahlen bestätigen.

2. Synthese von Halogenverbindungen.

Von Halogenverbindungen sind bisher dargestellt worden: Monochlorid InCl , Dichlorid InCl_2 , Trichlorid InCl_3 , Tribromid InBr_3 und Trijodid InJ_3 . Zu einer Atomgewichtsbestimmung schien mir von diesen zunächst das Dichlorid, das Endprodukt der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf metallisches Indium, geeignet.

a) Umwandlung von Indium in das Dichlorid.

Versuch 9.

Als Reaktionsgefäß diente ein beiderseits mit eingeschliffenen mit Graphit geschmierten Hähnen verschließbares, in der Wölbung zu einer geräumigen Kugel aufgeblasenes U-Rohr.

Als nach öfterer Behandlung mit Chlorwasserstoff, Chlor und Luft bei etwa 200° das anfangs etwas steigende Gewicht des Rohres konstant geworden war, wurden 9.1528 g kristallisiertes Metall nach schwachem Zusammendrücken hineingebracht, worauf drei Stunden in einem Strom nur oberflächlich getrockneten Chlorwasserstoffs auf 200° erhitzt wurde (im sogen. Finkenerturm). Über dem geschmolzenen Metall sammelte sich flüssiges Monochlorid, während von der Oberfläche des Metalls durch die Schmelze Wasserstoffblasen aufstiegen. Nach Ablauf dieser Zeit ergab eine genauere Besichtigung das Vorhandensein noch beträchtlicher Mengen unveränderten Metalls. Bei erneutem Erwärmen unter denselben Bedingungen schmolz die rotbraune Chloridmasse erst bei etwa 240° zu einer zähen Flüssigkeit, die erst bei etwa 280° dünnflüssiger wurde. Von der Oberfläche her wirkte nun der Chlorwasserstoff auf das Monochlorid weiter ein und wandelte es samt dem noch vorhandenen Metalle im Verlaufe weiterer acht Stunden völlig in Dichlorid um, wobei aus dem Monochlorid unter lebhaften Schäumen Wasserstoff entwich, während die Schmelze immer heller, zum Schlusse bernstein-gelb wurde.

Als seit längerer Zeit keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, wurde bei zeitweiligem Erhitzen der jetzt dickflüssigeren Schmelze auf 340° , wobei sie leicht beweglich wurde, ein Luftstrom durch den Apparat gesaugt, durch Überleiten über Chlorcalcium und Waschen mit Schwefelsäure getrocknet. Eine Einwirkung auf das Dichlorid konnte auch an kleinen, an der Wand hängenden Tröpfchen nicht nachgewiesen werden.

Nach dem Erkalten zeigte sich am Boden des Gefäßes das Glas in größerer Ausdehnung, anscheinend durch Aufnahme von Indium, grau gefärbt. Eine Sublimation des Dichlorids war nur in geringem Maße und nur an den nächstliegenden Teilen des Rohres zu bemerken. Das Gewicht des Chlorids betrug 14.7298 g. Daraus würde sich das Atomgewicht zu 116.4 ergeben. Es hatte sich also ein Teil des Metalls der Einwirkung des Chlorwasserstoffs entzogen.

Da diese Reaktion also Temperaturen erforderte, bei denen Indium in das Glas überging, wurde diese Methode als ungeeignet aufgegeben.

Die Einwirkung von Chlor auf das Metall erfolgt nach den Literaturangaben erst beim Erhitzen, also bei offenbar noch höherer Temperatur, und führt eine richtige Verbrennung herbei. Daher wurde die Darstellung des Chlorids auf nassem Wege versucht.

b) Umwandlung von Indium in das Trichlorid.

Versuch 10.

Bei Gegenwart von Wasser wird Indium von Chlorwasserstoff in das Trichlorid verwandelt; Dichlorid gibt beim Zusammentreffen mit Wasser Trichlorid und Metall, bei Anwesenheit von Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung weiterhin schliesslich nur das Trichlorid.

Ein U-Rohr von ähnlicher Form, wie das soeben benutzte, wurde, mit einigen Kubikzentimetern Wasser beschickt, im Chlorwasserstoffstrom bis zur völligen Verdampfung des Inhaltes erhitzt, schliesslich noch bis 180° längere Zeit hindurch im Gasstrom erhitzt. Das Gewicht blieb von Anfang an konstant.

Nachdem 9.0714 g Indium als schwach gepresster Metallschwamm hineingebracht und mit 5 ccm Wasser befeuchtet worden waren, wurde Chlorwasserstoff, anfangs ohne Erwärmen, dann unter all-

mählicher Steigerung der Temperatur bis auf 120° eingeleitet. Die zu Beginn sehr lebhafte Auflösung liefs bald nach und wurde durch nochmaliges Zugeben von 1 ccm Wasser und Erhöhung der Temperatur auf 140° unterstützt und zu Ende geführt. Nach völligem Abdampfen der Flüssigkeit im Chlorwasserstoffstrome, wobei die Temperatur zum Schlusse bis auf 320° gesteigert wurde, und nach Verdrängung des Chlorwasserstoffs durch trockene Luft wurde als Gewicht des Chlorids 17.4289 g gefunden, nach nochmaligem Zusatz von 5 Tropfen Wasser und darauf folgender gleicher Behandlung 17.4349 g. Das daraus berechnete Atomgewicht ist resp. 115.44 und 115.36.

Das Chlorid sah stellenweise gelblich aus. Ich nahm an, dafs bei Gegenwart von Wasser, selbst im Chlorwasserstoffstrome, gegen Schlufs der Reaktion immer etwas Chlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff im Hydroxyd und weiterhin in Oxyd umgewandelt würde. Ein 11. Versuch, bei dem noch nachher öfters im Chlorwasserstoffstrome unter Zusatz von etwas Chlor erhitzt wurde, gab kein besseres Resultat.

c) Überführung von Indium in das Trijodid.

Versuch 12.

Die Verwandlung des Metalls in das Trijodid erschien aussichtsvoller, da diese Reaktion schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur eintritt als die Reaktion mit Chlorwasserstoff.

Anfangs wurde versucht, durch Eintragen von Indium in einen Überschufs erwärmten Jods, der sich im Reaktionsrohre befand, das Jodid darzustellen; die Erhitzung war aber auch beim Eintragen des Metalls in ganz kleinen Portionen so heftig, dafs das Gefäfs der lokalen starken Temperaturerhöhung nicht Widerstand leistete. Nachdem nun noch weiterhin die Erfahrung gemacht worden war, dafs die grofse Flüchtigkeit des Jodids besondere Vorsichtsmafsregeln zum Schutze gegen Verluste verlangte, wurde schliesslich folgendermafsen verfahren.

Das Metall wurde in Form kleiner Stückchen in ein U-förmig gebogenes Kugelrohr gebracht, an das als Vorlage ein zweites U-Rohr angeschmolzen war. Auf beiden Seiten dienten Glashähne als Verschluss. Das Reaktionsrohr wurde nun auf $150\text{--}200^{\circ}$ erwärmt, während die Vorlage gekühlt wurde; gleichzeitig wurde ein mit Jod-

dämpfen beladener Strom luftfreien Kohlendioxyds über das Indium geleitet, das sofort in lebhafte Reaktion trat, so daß anfangs auch bei flottem Gasstrom kaum Spuren von Jod in die Vorlage gelangten. Der Joddampf wurde in einem besonderen, an das Reaktionsrohr angeschobenen und durch Asbest abgedichteten Kugelrohr aus chlorfreiem Jod erzeugt. Nachdem die Absorption des Joddampfes nachgelassen hatte, wurde noch längere Zeit Jod übergetrieben, zuletzt durch stärkeres Erwärmen der Vorlage so viel, daß es in Tropfen von oben in das Jodid einfiel. Die Reaktionsmasse wurde dadurch dünnflüssiger und zeigte dunklere Farbe (tiefrotbraun). Um dann das überschüssige Jod vom Jodid zu trennen, wurde nach Entfernung des Jodrohres Kohlendioxyd über das Jodid geleitet, während die Temperatur auf etwa 230° gesteigert wurde. Jod ging nun in größeren Mengen weg und sammelte sich in der Vorlage, aus der es später durch Eintauchen in siedendes Wasser unter Durchleiten von Kohlendioxyd vertrieben wurde. War längere Zeit hindurch keine Verflüchtung von Jod mehr zu bemerken, so wurde der Versuch abgebrochen, abgekühlt, das Kohlendioxyd durch trockene Luft verdrängt und gewogen. Ein Verlust an Jodid wurde niemals beobachtet, die letzten Beschläge davon saßen etwa in der Mitte der Vorlage.

In dieser Weise behandelt, lieferten 3.5742 g Indium 11.7962 g Trijodid, woraus sich das Atomgewicht zu 115.31 angibt. Es scheint demnach das Jodid beim Erhitzen schon etwas Jod unter Bildung niederer Jodide abzuspalten.

d) Überführung von Jodid in Chlorid.

Durch Vorversuche sollte festgestellt werden, ob sich eine glatte Überführung des Jodids in Chlorid bei genügend niedriger Temperatur bewirken ließe.

Dann hätte auf dem Umwege über das Jodid das Chlorid (Trichlorid) aus Indium ohne Beteiligung von Wasser bei der wünschenswerten niederen Temperatur dargestellt werden können. Die Reaktion ging jedoch nicht in der gedachten Weise vonstatten, es sublimierte vielmehr ein gelbgefärbter Körper, vermutlich ein Chlorjodid, während das Gewicht viel zu hoch blieb, wenn auch der größte Teil des Jodids anscheinend umgewandelt war.

Die synthetische Darstellung der Halogenverbindungen des Indiums zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung wurde nun auf-

gegeben und anstatt dessen die Analyse durch Sublimation gereinigter Haloide versucht.

3. Analyse von Halogenverbindungen.

a) Trichlorid.

Auf trockenem Wege unter völligem Ausschluss von Wasser hergestelltes und durch Sublimation gereinigtes Trichlorid sollte unter Luftabschluss gewogen, der Chlorgehalt alsdann durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt werden. Da es sich um größere Mengen von Chlorsilber handeln mußte, die zweifellos durch Einschlüsse von Teilen der indiumhaltigen Mutterlauge verunreinigt und darum für die direkte Wägung ungeeignet waren, wurde ein Umweg gewählt, der diese Einflüsse ausschaltete. Schon STAS hat bei seinen mustergültigen Untersuchungen¹ die Methode der Bestimmung des unverbraucht bleibenden Überschusses des Fällungsmittels angewandt und dazu teilweise sich volumetrischer Methoden bedient.

Mein Verfahren war das folgende:

Durch einen berechneten Überschuss von Silbernitrat, der sehr klein gewählt wurde, wurde aus der Lösung des Indiumchlorids alles Chlor als Chlorsilber ausgefällt. Auf die etwa eingeschlossene Indiumnitratmenge (STAS hat nachgewiesen, daß einmal vorhandene Einschlüsse durch noch so sorgfältiges Auswaschen nachträglich nicht mehr zu entfernen sind) wurde keine Rücksicht genommen. Die in den Niederschlag etwa eingehende Silbernitratmenge mußte von verschwindend kleinem Betrage sein, da die Fällung durch Eintropfen des Silbernitrats in die stark gerührte Chloridlösung erfolgte, also bei dauerndem Überschuß an Chlorid, und der kleine Überschuss des Fällungsmittels sich erst nach vollständiger Ausfällung geltend machte. Andererseits brauchte nachher, bei der Bestimmung des überschüssig gebliebenen Fällungsmittels, die etwaige Adsorption oder Einschließung von Mutterlauge in das mit Salzsäure ausgefällte Chlorsilber umsoweniger als Fehlerquelle gefürchtet zu werden, als einesteils das Volum der Flüssigkeit sehr groß, andernteils die ausgefällte Menge sehr klein gewählt war. Letztere wurde gewogen und bildete also einen Teil der Grundlage.

Die Darstellung reinen Trichlorids erforderte einen weitläufigen Apparat, welcher die Entnahme von Chlorwasserstoff, Wasserstoff,

¹ Übersetzung von ARONSTEIN, Leipzig 1867.

Chlor, Kohlendioxyd und Luft in völlig trockenem Zustande gestattete.

Alle Gase wurden sehr sorgfältig erst mehrfach mit Chlorcalcium und Schwefelsäure, dann noch mit Phosphorpentoxyd getrocknet und durch ein System von Verzweigungsröhren dem Reaktionsraume zugeführt. Um den Chlorwasserstoff, der durch Einfließenlassen von konzentrierter Salzsäure in konzentrierte Schwefelsäure mittels Trichterrohr und Capillare hergestellt wurde, ganz sauerstofffrei zu machen, wurde ihm ein kleiner Anteil Wasserstoff beigemischt, worauf das Gemisch durch ein erwärmtes, mit Palladiumasbest gefülltes Rohr geleitet wurde. Dann erst erfolgte die Trocknung. Das Kohlendioxyd, aus Marmor und Salzsäure entwickelt, passierte vor dem Trocknen eine Waschflasche mit Natriumbikarbonatlösung, dann ein Chlorcalcium-Schwefelsäure-Trockensystem, hierauf ein glühendes Rohr mit Kupferdrahtnetzspiralen und endlich das Phosphorpentoxydrohr, mußte also ganz rein sein. Die Luft wurde einem Wasserstrahlgebläse entnommen und ebenfalls sehr gründlich getrocknet. Zur Entwicklung des Chlors diente ein mit Gasreservoir versehenes Darstellungsgefäß, in dem das Gas durch Auftropfen reiner konzentrierter Salzsäure auf festes, pulverisiertes Kaliumpermanganat erstand.¹

Zur Darstellung des Trichlorids wurde das Metall zunächst im Chlorwasserstoffstrome in Dichlorid, dieses weiterhin durch Behandeln mit Chlor in Trichlorid übergeführt. Hierzu diente ein Apparat folgender Form.

Ein weites Glasrohr (Jenaer Geräteglas) von 50 cm Länge wurde an dem einen Ende mit einem durchbohrten, das Einleitungsrohr tragenden Gummistopfen verschlossen, am anderen Ende ausgezogen. Hier wurde unter Einfügung eines viel dünneren Zwischenstückes die Vorlage angeschmolzen, ein etwa 15 cm langes, beiderseits ausgezogenes Glasrohr derselben Weite, das am andern Ende mit einem rechtwinklig abgebogenen Hahnrohr versehen war.

Ein Porzellanschiffchen mit metallischem Indium wurde in das Glasrohr eingeschoben, worauf nach völliger Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd im Verbrennungsofen zur Beseitigung der letzten Spuren von Feuchtigkeit im Kohlendioxydstrome gelinde erwärmt wurde.

Durch stärkeres Erwärmen des Metalles im Chlorwasserstoff-

¹ Vergl. GRAEBE, Veis. Dtsch. Naturf. u. Ärzte, Kassel 1903.

stromen wurde dann die unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff eintretende Überführung in Dichlorid bewirkt. Ein Teil des Dichlorids sublimierte dabei bereits in hellgelben Tröpfchen vor und über das Schiffchen. Nachdem der Inhalt des Schiffchens sich in eine homoge, bernsteingelben Flüssigkeit verwandelt hatte, wurde durch stärkeres Erhitzen, verbunden mit starker Neigung des Rohres nach vorn, das Dichlorid aus dem Schiffchen heraussublimiert und sammelte sich im vorderen Teile des weiten Rohres als klare Flüssigkeit, die bald zu farblosen Krusten erstarrte.

War das Schiffchen leer, so wurden die Flammen gelöscht, nach dem Abkühlen das Schiffchen unter raschen Öffnen des Rohres entfernt, und das Rohr wieder mit Kohlendioxyd gefüllt, mit dem schon vor dem Öffnen der Chlorwasserstoff völlig verdrängt worden war. Diese Entfernung des Schiffchens ist bei Verwendung ganz reinen Indiums überflüssig, wohl aber zu empfehlen bei Anwesenheit von Spuren von Eisen, die bei dieser Methode als schwer flüchtiges Chlorür im Schiffchen zurückbleiben. Ich habe nämlich gefunden, daß auch ganz reines Indium nach längerem Arbeiten infolge der oft nicht zu umgehenden Berührung reiner Lösungen mit Glas und Porzellan, teilweise wohl auch aus dem schwer auszuschließenden Staube der Laboratoriumsluft herrührend, immer wieder geringe Verunreinigungen an Eisen aufgenommen hat, die bei der Elektrolyse natürlich ebenfalls als Metall abgeschieden werden. Eine jedesmalige Reinigung durch erneute Fällung des Indiums als Sulfid ist so zeitraubend und umständlich, daß die bei der Bearbeitung der Chloride aufgefundene Trennung der beiden Metalle auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit der Chlorverbindungen eine höchst wünschenswerte Bereicherung der analytischen Methoden darstellt.

Das Indiumdichlorid sublimiert, wenn die Temperatur nicht höher gewählt wird, als nötig, eisenfrei, während Eisenchlorür im Schiffchen bleibt und mit diesem entfernt werden kann. Bei zu hoher Temperatur doch noch übergegangenes Eisen läßt sich weiterhin in Form seines Trichlorids vom Indiumtrichlorid durch Sublimation trennen.

Das das Indiumdichlorid enthaltende Glasrohr wurde dann in einen röhrenförmigen Heizschrank gebracht und bei 300 bis 350° unter gleichzeitigem Durchleiten eines sehr langsamen Kohlendioxydstromes mit Chlor in flottem Strom behandelt, wobei das Dichlorid

unter völligem Verluste seiner Krustenstruktur in Trichlorid übergang. Die Einwirkung dauerte 3 bis 5 Stunden.

Schließlich wurde dann unter Durchleiten teils reinen Kohlendioxyds, teils mit einem Zusatze von Chlor versehenen Gases das Indiumtrichlorid im Verbrennungsofen in die Vorlage hinübersublimiert, wo es sich in Gestalt glänzender Kristallflitter, später als kompaktere Kristallmasse, absetzte. Bei diesem stärkeren Erhitzen wurde öfters infolge der Einwirkung des Chlors auf das Glas Eisenchlorid gebildet, das sich dem in der Vorlage befindlichen Indiumsalze beimischte.

War auch seine Trennung von Indiumchlorid leicht, nämlich durch nochmalige Erwärmung der Vorlage auf etwa 300° im Kohlendioxydstrome zu bewirken, wobei das Eisenchlorid als rotbrauner Beschlag im Hahnrohre erschien und mit der Flamme vertrieben werden konnte, so blieb doch andererseits (wohl infolge der Einwirkung eingedrungener Luftspuren beim Einsetzen des Rohres in das Luftbad und gleichzeitigem Wechsel der Verschlussstopfen) eine Spur von Eisenoxyd im Indiumchlorid zurück und machte eine Filtration der Lösung nötig. Letztere Beimischung fand sich nun allerdings auch beim Sublimieren in reinem Kohlendioxyd manchmal vor, niemals aber Eisenchlorid, nachdem die bei der Behandlung des Dichlorids mit Chlor nebenher aus dem Glase gebildeten Eisenchloridanflüge einmal vertrieben waren. Abgesehen von dem abfiltrierbaren Eisenoxydstaub war das Indiumchlorid eisenfrei. Auch auf die sehr verschiedene Flüchtigkeit der Trichloride, von denen das des Eisens schon bei 100° , das des Indiums erst bei etwa 450° zu sublimieren beginnt, läßt sich also eine Reinigungsmethode des Indiums von Eisen gründen.

War alles Indiumchlorid in die Vorlage gelangt, so wurde das Kohlendioxyd durch Luft verdrängt, das dünne Verbindungsrohr, wenn der Apparat erkaltet war, erweicht und ausgezogen und die Vorlage abgeschmolzen, worauf der am anderen Ende befindliche Hahn geschlossen wurde. Nachdem auf der Wage Gewichtskonstanz eingetreten war, wurde das schon vor der Wägung angefeilte Stück Verbindungsrohr abgebrochen, wobei auf etwa entstehende Splitter besonders geachtet wurde, das Chlorid mit Wasser aus dem Rohre herausgelöst, das sorgfältig ausgespülte Rohr samt dem abgebrochenen Teil nach dem Trocknen im Trockenschranke zurückgewogen, woraus sich das Gewicht des Indiumchlorids ergab. Das ganze System war natürlich ebenfalls bis auf etwa 1 g austariert.

Die Lösung des Chlorids wurde, nötigenfalls filtriert, bei einem Volum von etwa 300 ccm durch Silbernitrat in genau gemessenem Überschuße tropfenweise unter dauerndem, kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur gefällt. Sie wurde mit 4 ccm konzentrierter chlorfreier Salpetersäure angesäuert. Nach vollständiger Klärung der über dem Chlorsilber stehenden Flüssigkeit (die Einwirkung des Lichtes wurde teils durch Anwendung gefärbter Gläser, teils durch Arbeiten in den Abend- und Nachtstunden ausgeschlossen) wurde durch einen mit Asbest in möglichst dünner Schicht beschickten, gut ausgewaschenen Goochtiiegel unter mäßigem Saugen mit der Wasserstrahlluftpumpe filtriert, das Chlorsilber durch fünfmaliges Waschen mit wenig Wasser von der Mutterlauge befreit und ebenfalls auf den Goochtiiegel gebracht. Es begann dann gerade die erste Spur einer Trübung beim Einfließen des Waschwassers ins Filtrat sich zu zeigen. Das Filtrat wurde dann bei einem Volum von ca. 500 ccm mit 10 ccm 2n-Salzsäure gefällt, die Klärung der Flüssigkeit durch etwa 10—12 Stunden fortgesetztes kräftiges Rühren bewirkt. Von dem geringfügigen Chlorsilberniederschlag wurde die Flüssigkeit durch ein kleines Filter dekantiert, der Niederschlag selbst mit salzsaurem Wasser gewaschen und mit Hilfe eines kleinen Trichters in ein gewogenes (und auf 600° zur Konstanz erhitztes) Erlenmeyerkölbchen von 50 ccm Inhalt gespült.

Die am Filter hängenden Spuren von Chlorsilber wurden teils durch sorgfältiges Abspülen der kleinen Körnchen abgelöst und mit der Hauptmenge vereinigt, teils (um für den Fall etwa noch unvollständiger Zusammenballung des Niederschlages kein Chlorsilber durch Eindringen in das Filter zu verlieren) mit einigen ccm warmen, auf Rückstand geprüften Ammoniaks vom Filter gelöst und in ein zweites gleiches Kölbchen gespült. Alle Kölbchen wurden auf dem Wasserbade im Luftstrome bis zum Verdampfen der Flüssigkeit erwärmt¹ und dann in den auf 600° erwärmten elektrischen Ofen bis zum vollständigen Schmelzen des Chlorsilbers gestellt, nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen.

Zur Fällung des Indiumchlorids diente eine etwa zweifach normale Silbernitratlösung von genau bekanntem Gehalt. Die zugesetzten Mengen wurden natürlich nicht abpipettiert, sondern abgewogen, wobei eine Verdampfung der Lösung, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugte, infolge der Schnelligkeit des

¹ Vergl. *Z. anorg. Chem.* 33, 2.

Arbeitens und des dauernden Bedeckthaltens der zum Einfüllen dienenden Kölbchen nicht stattfand.

Vorversuche.

Prüfung der Lösung und Kontrolle der Methode.

Je 50 ccm einer Silbernitratlösung (a) wurden aus der Pipette in Erlenmeyerkölbchen laufen gelassen, sofort bedeckt und gewogen:

1. wog	2. wog
63.6806 g	63.6440 g.

Gewichte des, wie oben beschrieben,¹ gefällten und weiter behandelten Chlorsilbers, das nach dem Abdampfen mit einigen Tropfen Salpeter-Salzsäure behandelt, wieder durch Verdampfen auf dem Wasserbade und dann noch einige Stunden bei 135° getrocknet worden war:

14.3033	14.2951,
---------	----------

1½ h auf 500° erhitzt, ohne dafs Schmelzung eintrat, nach ¾-stündigem Erhitzen auf 570° zu klarer, rotgelber Flüssigkeit geschmolzen:

14.3015	14.2931,
---------	----------

nach nochmaligem einstündigem Erhitzen auf 570°:

14.3015	14.2931.
---------	----------

Die Kölbchen waren mit kleinen Uhrgläschen bedeckt, an denen sich nach dem Schmelzen kleine Spritzer von Chlorsilber vorfanden. Auf 100 g Lösung berechnet, wurden demnach gefunden.

22.4582	22.4579 g AgCl,
im Mittel 22.4581 g Chlorsilber.	

Die ganze Differenz beträgt nur 0.0003 g oder 0.001 ‰.
Eine neue Silberlösung (b) wurde in gleicher Weise geprüft.
Je 50 ccm wogen:

1.	2.
63.7967 g	63.7857 g.

¹ Hier erfolgte die Fällung natürlich direkt mit einem Überschufs von Salzsäure; alles Auswaschen unterblieb.

Die daraus gewonnenen Chlorsilbermengen wogen nach dem Schmelzen bei etwa 600°

14.2960

14.2939 g,

auf 100 g Lösung umgerechnet:

22.4087

22.4093,

im Mittel 22.4090 g.

Die ganze Differenz betrug 0.0006 g oder 0.003^o/_o.

Diese Methode gibt also für groÙe Chlorsilbermengen recht genaue Resultate.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der angewandten Chlorbestimmungsmethode und ihrer Genauigkeit wurde zunächst eine Atomgewichtsbestimmung von Kalium durch Bestimmung des Chlors im Chlorkalium ausgeführt.

Reines, durch Behandeln der Lösung mit Chlor vollständig bromfrei gemachtes Chlorkalium wurde zunächst durch sehr langes Erhitzen im Trockenschranke auf etwa 130° in feinzerriebenen Zustande getrocknet und weiterhin bei 500°, 550° und 650°, immer wieder noch feiner gepulvert, zur Konstanz erhitzt. 31.1880 g des im Trockenschranke erhitzten Salzes verloren dabei noch 0.1534 g. Das ganz trockene Salz war, im Chlorcalciumexsikkator aufbewahrt, absolut luftbeständig. Eine Lösung mehrerer Gramme davon gab mit Phenolphthalein auch nicht die mindeste Rotfärbung, war also ganz neutral. Zwei Proben dieses Salzes wurden in absolut gleicher Weise behandelt, wie später das Indiumtrichlorid, und gaben folgende Resultate:

Es wogen	Nr. 1	Nr. 2
Kaliumchlorid	7.4280	7.4287
Silbernitratlösung (a)	63.8238	63.7986
Das dem Silbernitrat äquivalente Chlorsilber	14.3336	14.3280
Gewogenes Chlorsilber	0.0444	0.0352
Vom Kaliumchlorid gefälltes Chlorsilber	14.2892	14.2928
Kaliumchlorid im Vakuum (s. G. 2.0)	7.4314	7.4321
Chlorsilber im Vakuum (s. G. 5.5)	14.2903	14.2939
Atomgewicht des Kaliums unkorrigiert	39.08	39.07
Atomgewicht korrigiert	39.11	39.10
Mittelwert korrigiert	39.11	

Die geringe Abweichung gegen den Wert 39.15 der Atomgewichtstabelle ist vielleicht durch einen Gehalt des Chlorkaliums an

einer Spur Chlornatrium zu erklären. Die Übereinstimmung der einzelnen Versuche ist gut, die Methode wurde darum als genügend zuverlässig erachtet.

Analysen des Indiumtrichlorids.

Versuch Nr.:	13	14	15	16
Gewicht des Indiumtrichlorids	5.0186	4.7041	5.7058	5.4066
Gewicht der Silbernitratlösung (a)	44.5800	41.8773	49.7332	47.7699
Dem Silbernitrat äquival. Chlorsilber	10.0118	9.4048	11.1691	10.7282
Chlorsilber gewogen	0.2600	0.2654	0.0838	0.2235
Chlorsilber gefällt	9.7518	9.1394	11.0853	10.5047
Indiumtrichlorid (s. G. 4.0) korrigiert	5.0194	4.7049	5.7067	5.4075
Chlorsilber (s. G. 5.5) korrigiert	9.7526	9.1401	11.0862	10.5055
Atomgewicht des Indiums unkorrig.	115.02	115.05	115.05	115.04
Atomgewicht des Indiums korrigiert	115.03	115.07	115.07	115.06
Mittelwert korrigiert	115.05 \pm 0.02			
Bemerkungen	Sublimation in $\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$ Lösung klar	Sublimation in $\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$ Lösung klar	Sublimation in $\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$ 0.0010 g Fe_2O_3 abfiltriert	Sublimation nur in CO_2 0.0005 g Fe_2O_3 abfiltriert

Die in der Tabelle angeführten Versuche sind nicht die einzigen, die vollständig durchgeführt wurden, wohl aber die einzigen, die einwandfrei waren. Von den übrigen drei Versuchen, Nr. 17, 18 und 19, wurde der erste dadurch verdorben, daß infolge eines Versehens der Gummistopfen zu warm wurde, sich etwas Chlorschwefel bildete, in die Vorlage gelangte und zur Ausfällung von zuviel Chlorsilber Veranlassung gab; der Versuch 18 verunglückte durch Verlust einer unbekannten, wenn auch sehr kleinen Menge Chlorsilber, und bei Versuch 19 endlich war infolge einer Störung durch unvorhergesehene Ereignisse der Lufttrockenapparat durch Zurücksteigen der Schwefelsäure in das Chlorcalcium mit Chlorwasserstoff verunreinigt, was einige Zeit unbeachtet blieb. Dadurch wurden auch zwei von den folgenden Versuchen mit Bromid (20 und 21) verdorben.

Die mitgeteilten Versuche 13 bis 16 können also mit Recht als allein in Frage kommend betrachtet werden und stellen keine Auslese dar.¹

Angesichts der überraschend guten Übereinstimmung der Resultate ist eine genaue Zahlenkritik zur Vermeidung von Selbsttäuschungen über die Zuverlässigkeit der Methode am Platze. Es ist die Frage zu beantworten, wie groß die Abweichungen bei Berücksichtigung der üblichen Versuchs- und Wägefehler zu setzen sind. Die Berechnung ergibt bei dem wegen der kleinsten Substanzmenge ungünstigsten Versuch 14 für eine Differenz von $+0.0001$ g InCl_3 eine Änderung des Atomgewichts von $+0.005$, für eine in demselben Sinne wirkende Differenz von -0.0001 g AgCl eine Änderung von $+0.002$, für beide Einflüsse also von $+0.007$. Der durch die obere und untere Grenze der gefundenen Atomgewichte festgelegte Spielraum von 0.04 entspräche also einer Differenz von entweder 0.0008 g InCl_3 oder 0.0020 g AgCl . Es liegen die gewonnenen Resultate also ganz entschieden innerhalb der bei sorgfältigem Arbeiten erreichbaren Genauigkeitsgrenzen der Analyse, namentlich wenn man noch außerdem die Wahrscheinlichkeit eventueller Kompensationen beim Auftreten entgegengesetzt wirkender Fehler berücksichtigt.

Besonderer Erwähnung bedarf noch die vorgenommene Reduktion der Gewichte auf den luftleeren Raum. Für das Chlorsilber war diese infolge unserer Kenntnis seines Volumgewichtes ohne weiteres gegeben, nicht so beim Indiumtrichlorid, dessen Volumgewicht noch unbekannt war. Die Aufgabe der Volumgewichtsbestimmung war hier insofern mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, als die enorme Zerfließlichkeit dieses Stoffes, die der des Phosphorpentoxyds nahe zu kommen scheint, jede Operation an freier Luft von vornherein ausschloß; aber auch jede andere Operation mit Flüssigkeiten war bei dem als feinkristallinisches Pulver neben gröberen, stark porösen Stücken vorliegenden Chlorid aussichtslos, zumal da nach den Erfahrungen am Jodid die Annahme, daß auch das Chlorid in allerhand organischen Lösungsmitteln merklich löslich sei, wahrscheinlich gemacht wurde.

Ich habe diese Hindernisse durch Benutzung von Gaswägungen umgangen. Die Methode war folgende:

¹ Die (unkorrigierten) Atomgewichte aus den Versuchen 17—19 sind 114.96; 114.99; 114.70.

Die ganze Bestimmung wurde direkt in der des öfteren erwähnten Vorlage ausgeführt, in welche das Indiumchlorid hineinsublimiert worden war. Zu diesem Zwecke wurde nach beendeter Sublimation, während noch der trockene Luftstrom das Rohr passierte, der Verschlußhahn herausgenommen und vorsichtig gefettet, bis vollständiger Schluß gewährleistet war. Das dünne Verbindungsrohr wurde nun nicht abgeschmolzen, sondern abgeschnitten, die Öffnung sofort durch ein mit ganz kurzem Gummischlauch aufgesetztes Hahnrohr mit ebenfalls gefettetem Hahn verschlossen.

Ich habe mich davon überzeugt, daß ein in dieser Weise zusammengesetztes System nicht nur tagelang trotz Gummi und Fett absolut konstantes Gewicht behält, sondern auch in weitgehend evakuiertem Zustande (5 mm Quecksilber) durch die in Betracht kommende Zeit von mehreren Stunden sein Gewicht nicht um ein Zehntelmilligramm ändert.

Vorversuche, welche die Zuverlässigkeit der unter solchen Umständen ausgeführten Wägungen prüfen sollten, wurden teils mit leerem Rohr, teils mit Chlorkalium als Vergleichssubstanz ausgeführt und gaben folgende Resultate:

Apparat offen in Luft (austariert)	1.3965 g
Evakuiert bis 5 mm Quecksilber	1.3649 g
Wieder mit Luft gefüllt	1.3965 g
Nochmals evakuiert	1.3649 g
Mit Kohlendioxyd von Atmosphärendruck gefüllt	1.4134 g
Entleert und wieder mit Kohlendioxyd gefüllt	1.4135 g
Beim dritten Male	1.4134 g.

Nun wurde eine Quantität fein pulverisiertes reines Chlorkalium eingefüllt und evakuiert.

Das System wog evakuiert 5.3722 g,
enthielt demnach . . . 4.0073 g KCl.

Nach dem Füllen mit Kohlendioxyd betrug das Gewicht 5.4170 g. Es waren also anstatt 0.0485 g Kohlendioxyd, wie bei leerem Rohr, nur 0.0448 g eingeströmt, also 0.0037 g zu wenig. Das ist bei einem Litergewicht des Kohlendioxyds von 1.96 g ein Volum von 1.9 ccm — das Volum der 4.0076 g Chlorkalium. Letzteres besitzt also, hieraus berechnet, ein Volumgewicht von 2.1, anstatt der richtigen Zahl 2.0. Die Methode, bei der natürlich jegliche

Korrektur für Temperatur, Druck etc. zu unterlassen ist, gibt also für den vorliegenden Zweck durchaus befriedigende Resultate.

In derselben Weise wurde gefunden, daß 8.13 g InCl_3 0.0040 g Kohlendioxyd verdrängt hatten, indem das Rohr erst samt dem Chlorid, evakuiert und mit Kohlendioxyd gefüllt, gewogen wurde und ebenso nach dem Herauslösen des Salzes. Hieraus läßt sich das Volumgewicht des Indiumtrichlorids zu 4.0 berechnen. Diese Zahl ist für die Korrektur der Atomgewichte angewendet worden.

b) Tribromid.

Zur Darstellung des Tribromids wurde derselbe Apparat benutzt, wie zu den vorher mitgeteilten Chloridversuchen. Auf metallisches Indium, das im Schiffchen schwach erhitzt wurde, wirkte ein mit Bromdämpfen beladener, flotter Strom von luftfreiem Kohlendioxyd ein. Die Reaktion erfolgte sehr rasch, und um dauernd in dem Gasraume einen Überschufs an Brom zu erhalten, mußte entweder ein ziemlich rascher Gasstrom benutzt, oder das Brom, das in einer vom Kohlendioxyd durchströmten Waschflasche enthalten war, durch Einstellen in warmes Wasser auf höhere Dampftension gebracht werden. Es wurden als erste Produkte der Bromierung eine braune Flüssigkeit, die sich allmählich heller färbte, und dann erst festes, in glänzenden Kristallflittern sublimierendes Indiumtribromid beobachtet. Über die erstgenannten Produkte wird weiter unten berichtet werden.

Es war auf diese Weise nicht möglich, farbloses Bromid zu erhalten; stets nahm das Produkt nach einiger Zeit eine graue bis schwarze Farbe an, die beim nochmaligen Erhitzen in demselben bromhaltigen Kohlendioxydstrome beim Sublimieren verschwand, am Sublimat aber in anscheinend gleicher Intensität wieder auftrat. Dagegen konnte diese Färbung durch nochmalige Sublimation in einem flotten Strom reinen Kohlendioxyds fast vollständig, durch eine dritte Sublimation gänzlich beseitigt, also farbloses Bromid gewonnen werden. Es scheint sich somit um ein höheres Bromid (Perbromid?) zu handeln, das zerfällt, wenn beim Erhitzen und darauf folgenden Abkühlen der Partialdruck des Broms eine gewisse Grenze unterschreitet. Eine Lösung des gefärbten Bromids gab in der Tat eine allerdings auffallend geringfügige Jodausscheidung mit angesäuertem Jodkalium.

Die Überführung in Tribromid und darauf folgende Sublimation dieses Salzes im Kohlendioxydstrom stellt auch eine weitere Methode

zur Trennung des Indiums vom Eisen dar, indem letzteres dabei in Gestalt von Bromür (das Bromid zerfällt beim Erhitzen leicht) zurückbleibt. Um die mehrfache Sublimation des Tribromids leicht bewerkstelligen zu können, wurde das Reaktionsrohr durch Scheidewände aus Asbestfaserstopfen in drei Abteilungen geteilt, in deren erster sich das Schiffchen befand, nach rückwärts zum Schutze gegen das Zurücksublimieren von Bromid ebenfalls abgegrenzt, während die dritte Abteilung frei mit der Vorlage kommunizierte. Zum Überreiben des Bromids aus einer Abteilung in die nächstfolgende brauchte dann nur die Scheidewand durch Erhitzen durchlässig gemacht zu werden.

Wie schon oben erwähnt, wurden einige Versuche durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoff im Lufttrockenapparat verdorben. Andere Versuchsergebnisse sind deshalb unzuverlässig, weil das benutzte Brom trotz wiederholten Schüttelns mit Bromkaliumlösung noch chlorhaltig war. Der Chlorgehalt des unter diesen Umständen erhaltenen Indiumbromids konnte durch Überführung des dadurch gefällten Halogensilbers in Chlorsilber nachgewiesen werden. Die Resultate der aus dem einen oder andern Grunde mißlungenen Versuche Nr. 20—25 ergaben jedoch sämtlich trotzdem ein Atomgewicht nicht kleiner als 114.5. Einwandfrei scheinende Bestimmungen mit wenigstens vorläufig nicht erkennbaren, aber vielleicht doch noch vorhandenen Fehlerquellen, wurden dann unter Verwendung besonders gereinigten Broms ausgeführt. Zur Darstellung ganz chlorfreien Broms wurde eine größere Quantität Brom von nur 0.02 % Chlorgehalt in Ammoniak unter Rühren und Kühlen gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und bis zur Kristallisation des Ammoniumbromids eingedampft. Etwa 240 g des trockenen Salzes wurden dann zu 1½ Liter gelöst und durch Tropfen für Tropfen erfolgendes Zufließenlassen einer Lösung von 190 g Silbernitrat in 500 ccm Wasser unter energischen Rühren gefällt. Da hierbei nur etwa die Hälfte des Bromids gefällt wurde, mußte an sich schon fast reines Bromsilber ausfallen. Zur Umwandlung etwa trotzdem im Bodenkörper vorhandener Spuren von Chlorsilber in das Bromid wurde das Bromsilber noch weitere 24 Stunden unter kräftigem Rühren in Berührung mit der Mutterlauge gelassen und hierauf durch mehrfaches Ausschütteln, Dekantieren und Filtrieren von der Mutterlauge vollständig befreit. Nach dem Trocknen und Schmelzen wurde dann das Bromsilber unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit Wasser bedeckt und durch Zink reduziert, die

Zinkbromidlösung durch Schwefelsäure und Chromsäure oxydiert, das Brom überdestilliert, gewaschen und zur Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure mehrfach geschüttelt. Die Chromsäure war durch längeres Rühren unter Zusatz einiger Tropfen Silbernitrat zuverlässig chlorfrei gemacht worden.

Die Analyse des aus diesem reinen Brom und Metall dargestellten Bromids erfolgte nun in genau derselben Weise, wie die des Chlorids. Da der Überschuss an Silbernitrat auch hier mit Salzsäure als Chlorsilber gefällt wurde, so waren auch die technischen Einzelheiten hier genau dieselben, wie vorher. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuch Nr.:	26	27	28
Gewicht des Indiumtribromids	8.9040	8.2140	9.4016
Gewicht der Silbernitratlösung (b)	49.0906	44.8866	50.9819
Gesamtchlorsilber	11.0007	10.0586	11.4245
Chlorsilber gewogen	0.2001	0.0989	0.0217
Differenz	10.8006	9.9597	11.4028
Äquivalentes Bromsilber	14.1531	13.0512	14.9422
Atomgewicht unkorrigiert	114.74	114.88	114.79
Mittelwert unkorrigiert	114.81 ± 0.07		

Die einzelnen Bestimmungen weichen hier weit stärker von einander ab, als in der Chloridreihe; der Mittelwert liegt auch um etwa 0.2 Einheiten tiefer.

Welches der Grund für diese mangelhafte Übereinstimmung ist, läßt sich gegenwärtig noch nicht sagen. Die weitere Untersuchung mit beträchtlich größeren Mengen, mit der ich beschäftigt bin, wird entscheiden müssen, ob es sich vielleicht um immer noch vorhandene Beimischung eines höheren Bromids handelt, oder aus welchem Grunde sonst die Bromidreihe von den Chloridwerten so erheblich abweicht. Trotzdem bilden aber die letztgewonnenen Werte eine Bestätigung der am Chlorid gefundenen Abweichung des Atomgewichts von der bisher gültigen niederen Zahl. Eine Bestimmung des Volumgewichtes von Tribromid ist noch nicht ausgeführt worden, da bei den vorhandenen Schwankungen der einzelnen Werte eine Korrektur für den luftleeren Raum noch nicht angebracht erscheint.

c) Trijodid.

Versuche, Trijodid, das durch Überleiten mit Joddämpfen beladenen Kohlendioxyds über Indium dargestellt war, durch Destil-

lation zu reinigen, stießen auf Schwierigkeiten. Das geschmolzene Trijodid, aus dem durch längeres Erhitzen im Kohlendioxydstrom das überschüssige Jod abdestilliert war, zeigte deutliches Sieden, wobei starke Siedeverzüge und demzufolge Überhitzungen recht lästig waren. Beim Destillieren scheint überdies immer wieder Jod abgespalten zu werden, so daß diese Methode nicht weiter verfolgt wurde.

Von den durch Analyse der Halogenverbindungen erhaltenen Atomgewichtswerten scheinen mir die Chloridwerte wegen ihrer guten Übereinstimmung das meiste Vertrauen zu verdienen. Es ist aber ohnedies auch auf verschiedenen anderen Wegen, auch an Oxyd und Bromid, nachgewiesen worden, daß das Atomgewicht des Indiums bisher über eine Einheit zu niedrig angenommen worden ist.

Auch die Veranlassung zu den früheren niedrigeren Werten ist im allgemeinen erkannt und beleuchtet worden.

Neue Beiträge zur Kenntnis des Indiums und seiner Verbindungen.

Das Metall.

Kristallinische Struktur ist bei dem nach den früher angewandten Verfahren dargestellten Indium niemals beobachtet worden. Wie schon oben mitgeteilt, scheidet sich aber das Metall bei der Elektrolyse aus schwach saurer Sulfatlösung an einer Spitzenkathode bei etwa 24 Volt in Kristallen ab, die zu einem zusammenhängenden Metallbaume auswachsen und auch bei später niedriger gehaltener Badspannung immer erneute Abscheidung kristallisierten Indiums veranlassen. Bei mäfsiger Vergrößerung kann man namentlich an den Spitzen der Verästelungen Kristallflächen erkennen; ich vermutete sogleich das Vorhandensein von octaedrischen Kristallen. Diese Annahme ist durch eine Untersuchung von A. SACHS¹ an meinen Kristallen bestätigt worden. Das Indium kristallisiert also regulär.

Das reine Indium ist durch ganz besondere Weichheit ausgezeichnet. Der kristallinische Metallschwamm läßt sich durch Fingerdruck zu kompakten Klumpen formen, durch Pressung im Diamantmörser wurden anscheinend ganz homogene Metallblöcke dargestellt. Indiumstückchen haften bei reiner Oberfläche bei ganz

¹ Zeitschr. f. Krystall. 38, 495.

schwachem Drucke ziemlich fest aneinander, und nach G. W. A. KAHLBAUM¹ lassen sich Kügelchen (im Vakuum) destillierten Indiums durch leiseste Berührung wie zu einer Perlenschnur aufreihen.

Mithilfe der Natriumpresse konnte ich aus etwa 6 g Indium einen mehr als meterlangen, gleichmäßigen Draht von Indium herstellen, der äußerst biegsam war und sich trotz seiner ziemlich geringen Festigkeit zu einer engen Spirale aufrollen liefs.

Das Volumgewicht des kristallisierten Metalls wurde durch Ermittlung des Gewichtsverlustes (unter Auskochen aller Luftblasen im Vakuum) zu 7.12 bestimmt $\left(\frac{13^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$.

Der Schmelzpunkt ist von WINKLER in der Weise bestimmt worden, daß ein Thermometer mit einem Streifen Indiumblech umwickelt und das Herabfließen des Metalls beobachtet wurde. Er fand so als Schmelztemperatur 176°. Diese Methode ist ganz ungeeignet. Ich habe durch genaue Beobachtungen festgestellt, daß Indium beim Erhitzen in Luft und selbst in Kohlendioxyd deutliche Hautbildung zeigte, welche die Schmelzerscheinung verdeckt, so daß wesentlich zu hohe Temperaturen beobachtet werden können. Ich habe den Schmelzpunkt teils durch Eintauchen des Thermometers in einer größeren Quantität Indium und Beobachtung der infolge des Schmelzens und infolge des Erstarrens unter stetem Rühren eintretenden Temperaturkonstanz ermittelt und zu $155 \pm 1^{\circ}$ gefunden (mit Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden) teils auch durch Beobachtung der Deformation von Drahtstückchen bestimmt. Letztere wurden spitzwinkelig gebogen und in die Öse eines an der Thermometerkugel befestigten Platindrahtes eingehängt. Das Thermometer befand sich im Innern eines zugestopften Reagenzrohres, das vollständig in die als Heizflüssigkeit dienende, durch einen Luftstrom dauernd gerührte Schwefelsäure eingetaucht war. Durch Klopfen in vertikaler Richtung liefs sich beginnende Schmelzung durch Deformation des Drahtes erkennen, wenn keine Hautbildung eintrat, also in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff. In beiden Gasen wurde bei Atmosphärendruck und im Vakuum von 10 mm Quecksilber bei mehreren Versuchen übereinstimmend 155.0° als Schmelzpunkt gefunden, während bei Hautbildung Temperaturen bis 159° beobachtet wurden.

Der Wert von 155° liegt so erheblich tiefer, als der bisher

¹ Briefliche Mitteilung.

geltende (um ganze 21°), daß ich zunächst an eine bei der Elektrolyse der Indiumsalze gebildete Indiumwasserstofflegierung dachte. Umschmelzen im Vakuum und nochmalige Versuche mit Drähten aus dem umgeschmolzenen Metall führten aber wieder zu dem Werte 155.0° , der also wohl als der richtige anzusehen ist.

Den Siedepunkt des Indiums habe ich nicht bestimmen können. Ich habe auch bei einem Dampfdichtebestimmungsversuche in Stickstoff bei 1450° keine merkliche Verdampfung nachweisen können.

Eine Einwirkung des Indiums auf Wasser wurde bisher auch bei Siedehitze nicht angenommen. Ich habe aber beim Stehenlassen des Metalls unter Wasser an der Luft (Depolarisation) schon nach einigen Stunden die Bildung sehr merklicher Mengen von Hydroxyd beobachtet. An trockener Luft war beim Aufbewahren durch Tage keine Gewichtsvermehrung nachweisbar.

Hydroxyd und Oxyd.

Das Hydroxyd $\text{In}(\text{OH})_3$ bildet sehr leicht kolloidale Lösungen, nicht nur beim Waschen mit reinem (auch konzentriertem) Ammoniak, sondern auch mit Dimethylamin. Vermutlich sind darauf frühere Beobachtungen über Löslichkeit von Indiumhydroxyd in Ammoniak zurückzuführen. Durch Zusatz von Salzen der betreffenden Basen kann kolloidale Auflösung beim Auswaschen jedoch verhindert, bereits gelöstes Hydroxyd wieder ausgefällt werden.

Am Oxyd wurde eine bisher geleugnete Eigenschaft,¹ die sehr merkliche Flüchtigkeit, entdeckt. Versuche über diese Eigenschaft führen zu sehr verschiedenen absoluten Werten, wenn frisch dargestelltes oder schon längere Zeit erhitztes, gröberes oder feineres Oxyd benutzt wird, weil wegen der Flüchtigkeit eine Vergrößerung des Materials durch Vermittelung der Gasphase eintritt. Ich habe hierüber folgende Beobachtungen angestellt, deren Resultate durch die Kurven *A* und *B* veranschaulicht werden.

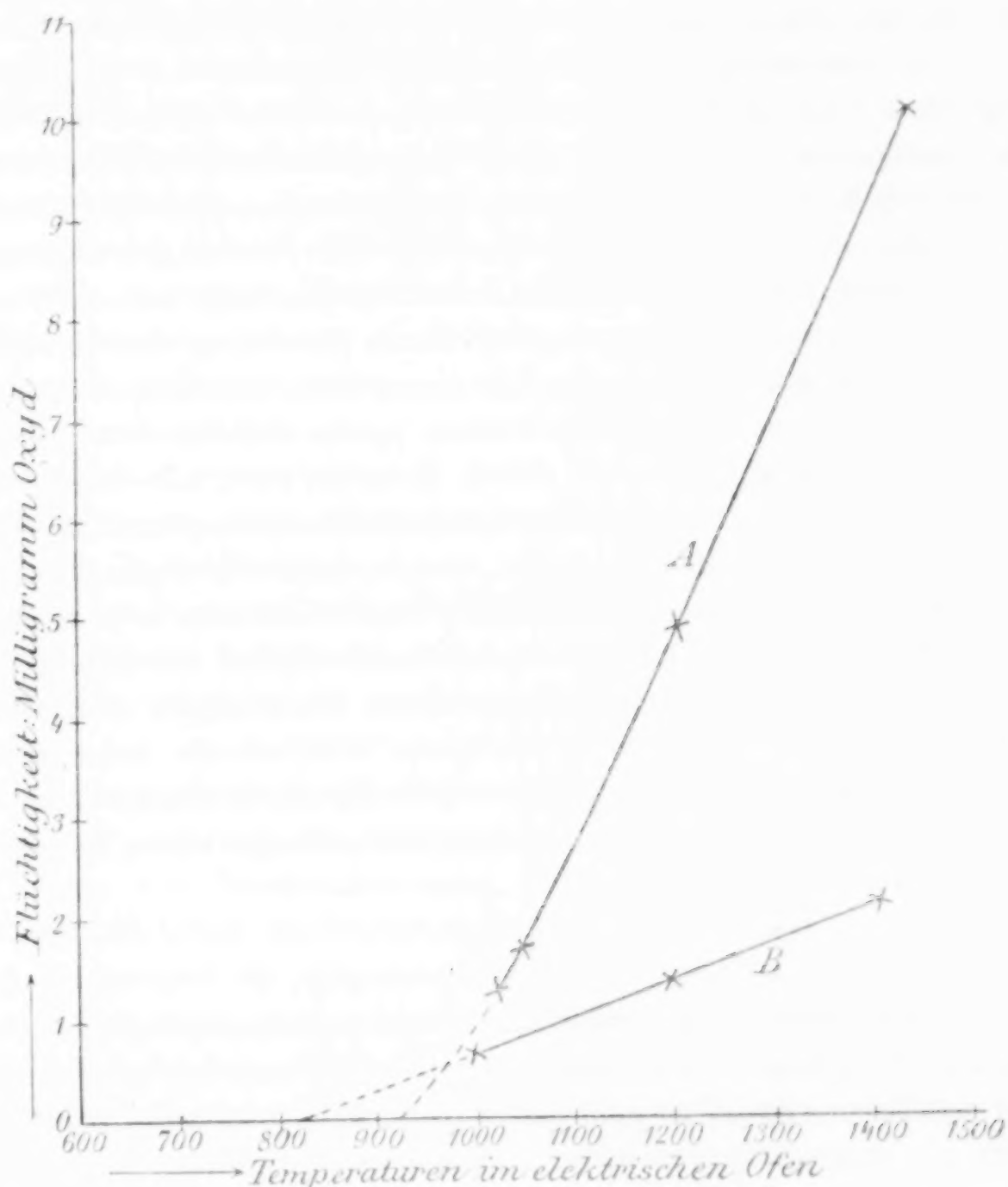
Die Werte der Kurve *A* wurden mit etwa 11 g frisch dargestelltem Oxyd erhalten und betrugen für eine Glühdauer von 15 Minuten in geschlossenem Tiegel 1.3; 1.7; 4.9; 10 mg bei den Temperaturen resp. 1030° , 1050° , 1215° , 1450° .

Die Werte der Kurve *B* ergaben sich aus Versuchen mit etwa $\frac{1}{2}$ g Oxyd, das schon häufig, z. T. bis 1500° erhitzt worden und dann wieder neu pulverisiert worden war, und wurden bei unbe-

¹ Die Versuche von RENZ (l. c.) ermangeln einer einwandfreien Anordnung.

decktem Tiegel durch je eine Stunde fortgesetztes Erhitzen erhalten. Sie betrugen 0.6; 1.3; 2.1 mg bei resp. 1000°, 1200°, 1400°.

Dafs das letztere Material eine ganz erheblich geringere Flüchtigkeit besafs, ist ohne weiteres ersichtlich. Interessant ist, dafs



beide Kurven die Abszissenachse bei einer gegen 800—950° liegenden Temperatur schneiden, wenn sie nach unten extrapoliert werden.

Beim Erhitzen mit dem Knallgasgebläse von oben her auf Platin und auf einer Kalkunterlage sinterten die von der Flamme getroffenen Stellen stark und zeigten teilweise Spuren von Schmelzung; gleichzeitig war ziemlich lebhaft Verdampfung zu bemerken. Die gesinterten bzw. geschmolzenen Teile zeigten die gelbliche

Farbe des Oxyds in kräftigerem Ton. Eine Bildung unlöslichen Oxyds fand jedoch im Gegensatze zu den Versuchen von RENZ¹ niemals statt, vielmehr lösten sich die gelegentlich entstandenen, meist etwas lichter, aber nicht rein weiß, gefärbten Klümpchen nach dem Zerreiben, bei dem dunkler gelber Inhalt freigelegt wurde, glatt in verdünnter heißer Schwefelsäure. RENZ beobachtete ebenfalls die Entstehung von Kristallflittern beim Erhitzen im Knallgasgebläse. Es ist das ein untrügliches Anzeichen für starke Verflüchtigung, und bei längerer Einwirkung dieser hohen Temperatur erhielt ich Kriställchen, die unter dem Mikroskope als Individuen genau erkennbar waren und anscheinend Würfelform (ich vermute, daß es sich um sehr würfelförmige Rhomboëder, isomorph mit Korund Al_2O_3 , handelt) zeigten. Die Farbe des reinen Indiumoxyds ist in feiner Verteilung hellgelb mit einem Stich ins Grüne, ähnlich der Farbe des Chlors. Die Kriställchen lassen ebenfalls diese Farbe und starken Glanz erkennen. Durch Erhitzen wird das Oxyd vorübergehend dunkler, bis rotbraun. Durch Erhitzen in einem Schwefelwasserstoffstrome wird Indiumoxyd in scharlachrotes Sulfid übergeführt, während andererseits das Sulfid durch Erhitzen in Sauerstoff oder Luft zu Oxyd abgeröstet wird. Durch Glühen von Nitrat bei nicht zu hoher Temperatur dargestelltes Oxyd zeigte zahlreiche Aggregate feiner Nadelchen, die ganze Stellen als samtartiger Überzug bedeckten. Jede Nadel bestand, wie die Betrachtung unter dem Mikroskope lehrte, aus zahlreichen, aneinandergereihten kleineren Kriställchen.

Sulfide.

Schwefelverbindungen waren bisher nur vom dreiwertigen Indium bekannt. Das aus schwach sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff ausfällbare Sulfid ist gelb und wurde früher auch auf trockenem Wege als braunes Pulver bzw. in Form gelblichgrüner, glänzender Blättchen erhalten. Es scheint sich dabei aber um stark verunreinigte Substanzen gehandelt zu haben, denn das von mir aus reinem Oxyd und Schwefelwasserstoff in der Hitze, sowie das aus Metall und Schwefel hergestellte Sulfid war stets lebhaft rot, das erstere mehr scharlachfarben, das letztere zinnoberrot. Auf nassem Wege gefälltes Sulfid stellte allerdings nach dem Glühen und Erhitzen mit Schwefel ein chokoladenbraunes, fein zerrieben hell-

¹ Siehe S. 281.

braunes Pulver dar und nahm auch beim Erhitzen mit Schwefel, teils frei im Kohlendioxydstrom, teils unter Druck im Schiefsofen, keine rote Farbe an. Beim Einschmelzen von Indium mit überschüssigem Schwefel und Erhitzen auf etwa 500° trat Bildung des Sulfids ein. Dieses stellte eine kompakte Masse, die etwa die Form des vorher geschmolzenen Metalles angenommen hatte, dar und war oberflächlich schwarz, metallisch glänzend mit deutlichen Anzeichen kristallinischer Struktur. Flächen waren aber nicht genau zu erkennen. Die Ähnlichkeit mit dem Aussehen kristallisierten Jods war beträchtlich. Zerrieben erschien das Sulfid als zinnober- bis hämatitrotes Pulver. Ein Teil des Metalles war noch nicht umgewandelt: in seiner Nähe hatte sich eine Druse gebildet, deren Wände einzelne winzige Kriställchen von rein zinnoberroter Farbe und starkem Glanze trugen. Ihre Form war säulenartig, Genaueres auch unter dem Mikroskope wegen ihrer Kleinheit nicht zu erkennen. Sie schienen durchsichtig zu sein. Das rote Sulfid änderte sein Gewicht weder durch Behandeln mit Schwefel, noch durch längeres Erhitzen in indifferenten Gasen; durch letztere Operation ging die Farbe, die sich mit steigender Temperatur bis zum Schwarz vertiefte, in einen kalt mehr rötlich zimtfarbenen Ton über, der durch Behandeln mit Schwefel aber in das frühere Rot verwandelt wurde. Sublimation ist niemals beobachtet worden.

Außer diesem gewöhnlichen Sulfid habe ich noch eine zweite Schwefelverbindung, die bisher unbekannt war, dargestellt, ein Sulfür von der Zusammensetzung In_2S . Sulfidpulver wurde beim mäßigen Erhitzen im Wasserstoffstrome schwarz, gab bei Steigerung der Temperatur ein schwarzes und braunes Sublimat und hinterließ schliesslich einen geschmolzenen Rückstand von metallischem Indium. Die bei mäßigem Erhitzen im Schiffchen sich bildende schwarze Masse war geschmolzen und liefs sich nach dem Erkalten vollständig zerreiben.

Der Schwefelgehalt dieses schwarzen Pulvers wurde einmal durch Oxydation mit Salpetersäure, das andere Mal durch Zersetzung mit Salzsäure und Auffangen des entwickelten Schwefelwasserstoffs in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd, in beiden Fällen schliesslich durch Wägung als Baryumsulfat bestimmt. Es wurden (bei 0.2 bis 0.4 g Substanz) 14.5 resp. 14.1% Schwefel gefunden. Das Sulfid In_2S enthält theoretisch 12.3%, das Sulfid InS 21.9% und das Sulfid In_2S_3 29.6% Schwefel.

In ganz reinem Zustande lag das Sulfür also noch nicht vor,

sondern enthielt noch unverändertes Sulfid. Dafs es sich aber nicht etwa um ein Gemenge von Metall und unverändertem Sulfid handeln kann, geht aus weiteren Beobachtungen hervor. Das beim stärkeren Erhitzen des schwarzen Körpers im Wasserstoffstrome gebildete Sublimat liefs unter dem Mikroskope zahlreiche, büschelig liegende Nadelchen von charakteristischem Kristallhabitus erkennen, die an den dünnsten Stellen gelb, in dickeren Schichten braun, bei noch gröfserer Dicke schwarz aussahen. Wurde dieser schwarze Anflug durch mäfsiges Erhitzen weiter getrieben, so hinterliefs er infolge weiterer Einwirkung des Wasserstoffs einen Metallspiegel an seiner früheren Stelle. Dabei wandelte sich ein Teil des Sublimats auf Kosten des gebildeten Schwefelwasserstoffes wieder in rotes Sulfid um.

Für das Gleichgewicht



und das weitere Gleichgewicht



scheint also die Temperatur von sehr grofser Bedeutung zu sein. Eine nähere Untersuchung dieser Gleichgewichtsverhältnisse dürfte sehr interessant sein. Ganz reines Sulfür ist also auch durch Sublimation nicht erhalten worden, soll aber gelegentlich noch einmal durch Sublimation reduzierten Sulfids im Stickstoffstrome dargestellt und analysiert werden. Das schwarze Sulfür, das sich schon durch seine Flüchtigkeit sehr wesentlich von Sulfid unterscheidet, hat nun auch noch andere charakteristische Eigenschaften in chemischer Hinsicht.

Bei Luftabschlufs schmilzt es leicht zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, während es beim Erhitzen an der Luft unter vorübergehender Bildung von Sulfid in Oxyd übergeht.

Im Gegensatze zu dem von verdünnten Säuren als trockenes Pulver langsam und auch von konzentrierten in der Kälte nicht sehr rasch angegriffenen Sulfid wirkt das Sulfür schon auf kalte, noch rascher auf warme verdünnte Säuren, geradezu stürmisch auf konzentrierte Säuren ein. Dabei tritt im letzteren Falle vorübergehend, im ersteren Falle ziemlich beständig, eine rote Verbindung — das Sulfid — auf.

Auch das Sulfür zeigt also die Eigenschaft der übrigen Verbindungen des niederwertigen Indiums, in solche des dreiwertigen

bei Reaktionen in Gegenwart von Wasser überzugehen. Reines Wasser wirkt weder in Kälte noch in der Hitze merklich ein; Oxydationsmittel, wie Wasserstoffperoxyd oder Bromwasser, zersetzen ebenfalls unter Bildung von rotem Sulfid. Die Einwirkung schwacher Säuren, wie Essigsäure und Fluorwasserstoffsäure, geht sehr langsam vonstatten.

Halogenverbindungen.

Chloride. Die Verbindungen des Indiums in allen drei Stufen mit Chlor waren bereits bekannt. Aufser den an ihnen schon beobachteten Eigenschaften wurde am Dichlorid, das bei Berührung mit Wasser in Metall und Trichlorid zerfallen soll, noch die Neigung entdeckt, zunächst in rotes Monochlorid und in Trichlorid überzugehen, doch besteht das Monochlorid nur sehr kurze Zeit und zerfällt seinerseits sehr rasch in Metall und Trichlorid.

WINKLER¹ will durch Einwirkung von Luft auf Trichlorid ein Oxychlorid erhalten haben; da er keine Analysen angibt, vermute ich, daß er den gelegentlich gebildeten weissen Körper nicht untersucht, sondern nur als solches angesprochen hat. Nach meinen Erfahrungen bildet sich Oxychlorid nicht auf dem angegebenen Wege, sondern bei Einwirkung von sauerstoffhaltigem Chlor auf geschmolzenes Dichlorid, und zwar in erheblicher Menge nur bei stärkerem Erhitzen, während bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur auch bei Gegenwart von Sauerstoff nur Spuren von Oxychlorid entstehen.

Das Oxychlorid ist ein weisses, lockeres, nicht flüchtiges Pulver, das sich in kalten verdünnten Säuren sehr schwer, in heissen langsam, in kalten konzentrierten sehr rasch löst. Die Analyse von etwa 0.16 g ergab 69.1 % In und 21.5 % Cl, während die Formel InOCl resp. 69.1 und 21.2 % verlangt. Das Oxychlorid war also tatsächlich nach der Formel InOCl zusammengesetzt.

Bromide. Bekannt war bisher nur das Tribromid. Die bei der Darstellung dieser Verbindung aus dem Metall durch Überleiten von Bromdämpfen in der Wärme beobachteten Erscheinungen machten die Existenz eines Monobromids und Dibromids wahrscheinlich. In der Tat erwies sich die zunächst entstehende braunrote Flüssigkeit als Monobromid, die daraus sich bei weiterer Einwirkung von Brom bildende bernsteingelbe geschmolzene Masse als Dibromid.

¹ *Journ. prakt. Chem.* 102, 297.

Das Monobromid wurde ganz frei von Dibromid erhalten, als nach kurzem Überleiten von Brom über erwärmtes Indium die entstandene, braunrote Schmelze im Kohlendioxidstrome unter kräftigem Bewegen des Schiffchens (vermittels eines von außen her luftdicht, aber leicht beweglich eingeführten Glasstabes, an den das Schiffchen mit Platindraht gebunden war) noch etwa eine Stunde lang mit dem überschüssigen Metall in Berührung gelassen wurde. Die Trennung der leichtflüssigen Bromverbindung vom Metall erfolgte durch leichtes Neigen des Rohres. Das Monobromid war in geschmolzenem Zustande eine rote, in dicker Schicht braunschwarze Flüssigkeit, die sehr leicht verdampfte und ein Sublimat von rotgelben Tröpfchen, in sehr feiner Verteilung einen gelben Hauch gab. Beim Abkühlen erstarrte das Monobromid zu einer anscheinend kristallinen, karminroten bis hämatitroten Masse. Die Analyse ergab, als etwa 0.3 g in verdünnter Salpetersäure gelöst wurden, durch Fällung des Broms mit Silbernitrat 40.2 % Br, während der für die Formel InBr berechnete Wert 41.00 % ist.

Kaltes Wasser wirkte auf kompaktes Monobromid nur langsam, heißes sehr rasch ein unter Abscheidung von Metall und Bildung von Tribromid. Die Verbindung ist in verdünnten Säuren, namentlich beim Erwärmen, sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung löslich, ganz leicht auch in kalter konzentrierter Salzsäure. Konzentrierte Schwefelsäure greift kalt nur langsam an, in der Hitze sehr energisch unter Abscheidung von Sulfat, Gasentwicklung und Auftreten eines Geruches nach Bromschwefel. Es scheint also in gekoppelter Reaktion die energische Reduktion der Schwefelsäure bis zum Schwefel zu gehen. Bei Versuchen zur Bestimmung der Dampfdichte trat bei 1300° eine äußerst stürmische Verdampfung ein, während bei 800° der Dampfdruck noch ziemlich gering war. Eine bei 1130° ausgeführte Dampfdichtebestimmung lieferte das Molekulargewicht 207 anstatt 195. Wenn die Differenz von + 6 % nicht auf Kosten von Versuchsfehlern zu rechnen ist, wäre hiernach eine geringe Assoziation anzunehmen.

Reines Dibromid wurde dargestellt durch weiteres Einwirkenlassen des Broms auf Indium und Monobromid, bis der Inhalt des Schiffchens dunkelgelb geworden war und bereits ein Teil in Tribromid sich verwandelt hatte. Durch Temperaturerhöhung wurde dann im Kohlendioxidstrome das leicht sublimierende Tribromid vertrieben, die Sublimation aber noch weiter fortgesetzt, bis auch beträchtliche Anteile des schwererflüchtigen Dibromids übergegangen

waren. Es resultierte eine leicht schmelzbare, flüssig dunkelgelb, erstarrt fast farblos und durchscheinend, hornartig aussehende Masse. Die Analyse von etwa $\frac{1}{4}$ g ergab 58.2 % Br, genau die für die Formel InBr_2 berechnete Zahl. Das chemische Verhalten des Dibromids ist interessant. Während das analoge Dichlorid bei Berührung mit Wasser nur ganz vorübergehend eine durch die Rotfärbung des Bodenkörpers sich verratende Abspaltung von Monochlorid zeigt, tritt bei der Einwirkung von Wasser auf das Dibromid zunächst überhaupt nur eine Zerlegung in Monobromid und Tribromid ein, und nur allmählich oder durch Anwendung von heißem Wasser läßt sich das sonst recht beständige Monobromid weiter in Metall und Tribromid spalten. In kalten und heißen verdünnten Säuren und ebenso in kalter konzentrierter Salzsäure löst sich das Dibromid leicht unter Wasserstoffentwicklung, wobei seine Oberfläche während der ganzen Dauer der Reaktion durch Monobromid rot gefärbt bleibt. Es tritt hier also nicht gleich eine Zerlegung in die Endprodukte des Zerfalls ein, sondern die Bildung einer dazwischen liegenden Reaktionsstufe. Die Dampfdichte des Dibromids wurde bei 1330° an 0.12 g bestimmt. Das Molekulargewicht ergab sich zu 217, also weit niedriger, als die Theorie für InBr_2 (275) verlangt. Die Erklärung darf in einem Zerfall des Dibromiddampfes (die Porzellanbirne war hier, wie auch beim Monobromid, mit Stickstoff gefüllt) in Monobromid und Brom entsprechend der Reaktionsgleichung:



Molekulargewicht ist auf einen Zerfall zu 65 % in dem angegebenen Sinne zu schließen.

Die Abspaltung von freiem Brom liefs sich außerdem noch auf andere Weise nachweisen. Der Inhalt der Birne roch nach dem Erkalten deutlich nach Brom und setzte aus Jodkalium Jod in Freiheit. Es hatte also eine Diffusion des rascher diffundierenden Broms vor dem Monobromiddampf in die kälteren Teile des Apparates stattgefunden.

Von einem vermutlich eine höhere Bromverbindung darstellenden, dunkel gefärbten Bromid ist schon oben die Rede gewesen, ebenso von seiner Eigenschaft, durch Erhitzen bei Abwesenheit von Brom zu zerfallen. Es konnte vorläufig auch durch Erhitzen von Tribromid mit Brom im Schiefsofen auf 400° nicht in der zur Analyse nötigen Menge dargestellt werden.

Die Bildung von Oxybromid bei der Einwirkung sauerstoffhaltigen Broms auf Indium ist nicht beobachtet worden. Ein unter diesen Umständen im Schiffchen vorgefundener gelblicher Rückstand war fast reines Oxyd mit verschwindend kleinem Bromgehalt.

Jodide. Dafs das Trijodid nach seinem Verhalten bei höheren Temperaturen, insbesondere beim Destillieren, die Vermutung nahe legt, dafs es in Jod und in niederes Jodid dissoziiere, ist bereits bei der Beschreibung der mit diesem Haloid angestellten Versuche erwähnt worden. Möglicherweise ist damit auch eine beim Auflösen vorher¹ geschmolzen gewesenen und bis zum Destillieren erhitzten, dann wieder abgekühlten Trijodids in Wasser gemachte Beobachtung zu erklären. Es überzog sich nämlich das feste Jodid unter Wasser sofort mit einer roten Schicht, die zum Teil als feines Pulver zu Boden fiel, aber höchst unbeständig war und nicht isoliert werden konnte. Es liegt nahe, auch hier an eine Abscheidung von Monojodid aus vorhandenem Dijodid bei der Berührung mit Wasser zu denken, Dafs kein Metall schliesslich auftritt, ist vielleicht so zu verstehen, dafs entweder unter Beteiligung des Wassers Hydroxyd gebildet und vom Trijodid aufgelöst wird oder dafs das Monojodid selbst sich in Trijodid zu irgend einer beständigen komplexen Verbindung löst, die mit Wasser weiter nicht reagiert. Mit Alkohol tritt übrigens dieselbe Erscheinung ein, während Äther einfach unter Gelbfärbung löst. Der aus solchen Jodidlösungen durch Verdampfen auf dem Wasserbade erhaltene Rückstand von Jodid in gelben Nadelchen gibt die oben beschriebene Zersetzung nicht mehr.¹

Zu analytischer Bearbeitung hat das Material an rotem Jodid noch nicht ausgereicht.

Dissoziationserscheinungen treten auch an Lösungen von Indiumjodid in organischen Lösungsmitteln auf. Während Chloroform, das, wie viele organische Stoffe, das Jodid reichlich löst, auch beim Sieden farblos bleibt, ist eine Lösung von Jodid in Xylol schon in der Kälte schwach rosa gefärbt und nimmt mit steigender Temperatur eine immer dunklere Farbe an; beim Siedepunkte ist die Lösung tief rotviolett und kann durch Abkühlen nicht ohne weiteres wieder farblos gemacht werden.

Thiosulfatlösung entfärbt beim Schütteln. In dem Xylol wurden weifsliche, flockige Ausscheidungen beobachtet.

¹ Wenig Alkohol und wenig Wasser gaben mit dem ursprünglichen Jodid eine gelbbraune Lösung ohne Abscheidung des roten Körpers; bei Zusatz von viel Wasser entstand eine rote Emulsion, das allmählich wieder verschwand.

Fluorid. Fluorverbindungen des Indiums sind bisher überhaupt noch nicht dargestellt worden. Verdünnte Fluorwasserstoffsäure löst bei schwachem Erwärmen Indiumoxyd reichlich und rasch auf. Nach dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade hinterblieben deutliche, stark glänzende Kristalle des Fluorids. Ihr Gewicht ist meist etwas niedriger, als das einer dem angewandten Oxyd äquivalenten Menge von der Formel $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, weil sie anscheinend sehr leicht einen Teil ihres Kristallwassers abgeben. Die Analyse hat gleiche Äquivalente Indium und Fluor ergeben, so daß es sich nicht um eine Verbindung von Fluorid mit Fluorwasserstoff, sondern um ein kristallwasserhaltiges Salz handelt.

Durch längeres Erhitzen auf wenig über 100° kann das Fluorid nahezu entwässert werden, wobei die Kristalle trübe werden und zerfallen.

Durch Analyse von etwa $\frac{1}{2}$ g wurden gefunden:

$$\text{Äquivalente In} = 0.00576$$

$$,, \quad \text{F} = 0.00559,$$

in % : 51.2 % In und 24.8 % F anstatt der für $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ berechneten 50.9 % und 25.3 %.

Das Fluor wurde durch Erwärmen der Substanz mit Quarzsand und Schwefelsäure und Wägung als Siliciumtetrafluorid, das Indium als Oxyd bestimmt.

Die Kristalle des Fluorids sind äußerst stark doppelbrechend und gewähren unter dem Polarisationsmikroskop ein sehr farbenprächtiges Bild. Ihre Kristallform ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt. Es sind vermutlich rhombische, vierseitige Säulen, fast durchweg Anzeichen der Zwillingsbildung tragend.

Die Löslichkeit des Fluorids wurde bei 25° durch Schütteln in einem beiderseits mit Kautschukstopfen verschlossenen Kupferrohre bestimmt. Nach vierstündigem Schütteln gaben 5 ccm der Lösung mit Ammoniak gefällt 0.2665 g aus dem Hydroxyd durch Glühen erhaltenes Oxyd, nach elfstündigem Schütteln 0.2644 g, im Mittel also 0.265 g.

Die Lösung war also 0.384 *m-n.* und enthielt im Liter 86.4 g $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Das Fluorid ist in wässriger Lösung durch Kochen, wie zu erwarten, leicht unter Abscheidung von Hydroxyd zu zersetzen. Im Wasserstoffstrome schwach erwärmt, wird es nach Verlust des Kristall-

wassers weiter zerlegt, entwickelt Fluorwasserstoff und hinterläßt einen Rückstand von geschmolzenem Metall.

Zur Elektrochemie des Indiums.

Resultate, die genauen Berechnungen und theoretischen Schlussfolgerungen zugrunde gelegt werden könnten, waren aus der elektrochemischen Bearbeitung des Indiums nicht zu erwarten. Einerseits sind Indiumsalze mit einwertigen Anionen quaternäre Elektrolyte, über deren Ionisationsverhältnisse sich absolut nichts sagen läßt, andererseits sind sie als Salze eines schwachen Basenbildners weitgehend hydrolytisch gehalten, worauf auch ihre saure Reaktion schon hinweist. Immerhin war es aber interessant, durch elektrochemische Messungen den chemischen Befund zu bestätigen.

Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit von Indiumchloridlösungen wurde an den Konzentrationen *m-n.*, $1/10$, $1/100$, $1/1000$, $1/10000$ *m-n.* gemessen bei einer konstanten Temperatur von 25° . Die Leitfähigkeit des Wassers kam hierfür nicht in Betracht. Benutzt wurde eine Tauchelektrode, deren Widerstand bei den höheren Konzentrationen hauptsächlich in einer Spitze lag; bei den verdünnten Lösungen wurde ihr Widerstand durch Abschneiden dieser Spitze wesentlich verringert. In beiden Fällen diente zur Kapazitätsbestimmung eine normale Chlorkaliumlösung. Die Versuchsanordnung war die übliche nach KOHLRAUSCH mit Walzenbrücke und Telephon, nach CHAPERON gewickelten Widerständen und Induktorium mit Mückenton.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	1000 η g-Äqu./Liter	$10^4 \kappa_{25}$	$A = \frac{\kappa}{\eta}$
KCl	1	995	99.5
InCl ₃	3	307	10.2
	0.3	91.6	30.5
	0.03	15.2	50.6
	0.003	3.05	101
	0.0003	0.68	225

Die erste Vertikalspalte enthält die Konzentrationen in Äquivalentnormalitäten, die zweite die spezifische Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, die dritte das Äquivalentleitvermögen.¹

Die dritte Spalte läßt deutlich das Fortschreiten der Hydrolyse mit wachsender Verdünnung erkennen (der Grenzwert für Salzsäure beträgt etwa 440).

Elektromotorisches Verhalten.

Die Potentiale von Indium gegen Indiumchlorid verschiedener Konzentration wurden an elektrolytisch mit Indium überzogenen Platindrähten gemessen, die sich in der von Wasserstoff durchstrichenen Lösung befanden.

Gemessen wurde gegen die Normalelektrode mit 0.1 n-Chlorkalium bei 25°; der Heber war mit 0.1 n-Kaliumnitrat gefüllt; die Potentialsprünge an der Grenze der Flüssigkeiten wurden nicht berücksichtigt. Meßmethode war die Kompensationsmethode, Indikator auf Stromlosigkeit ein empfindliches Galvanometer. Unter Zugrundelegung des Wertes -0.620 Volt für die Normalelektrode zeigte Indium folgende absoluten Potentiale:

$$\begin{array}{lcl} \text{gegen} & 1 \text{ } m\text{-}n\text{-}\text{InCl}_3 & + 0.094 \text{ Volt} \\ & „ & 0.1 \text{ } m\text{-}n\text{-}\text{InCl}_3 + 0.108 \text{ „} \\ & „ & 0.01 \text{ } m\text{-}n\text{-}\text{InCl}_3 + 0.119 \text{ „} \end{array}$$

Bei höheren Verdünnungen waren brauchbare Werte nicht mehr zu erhalten.

Bei dem Versuche, aus den gemessenen Potentialen Schlüsse auf die Stellung des Indiums in der elektrochemischen Spannungsreihe zu ziehen, was an der Hand des bekannten Ausdruckes

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} = \frac{0.0002}{n} T \log \frac{P}{p}$$

durch Bestimmung der Lösungstension P sehr einfach ist, steht die absolute Unkenntnis des Wertes von p , der Konzentration der In^{+++} -Ionen hindernd im Wege. Unter der willkürlichen, aber nicht unwahrscheinlichen Annahme, daß die Spaltung in In^{+++} -Ionen zwischen 5 und 50% beträgt, kommt man zu den entsprechenden

¹ Wegen der Bezeichnungen s. auch KOHLRAUSCH und HOLBORN, (Leitvermögen, 1898, S. 144).

beiden Grenzwerten von P und findet etwa 10^2 Atmosphären für die untere, 10^3 Atmosphären für die obere Grenze der Lösungstension des Indiums. Diese Gröfse weist dem Metall in der Spannungsreihe¹ den Platz zwischen Eisen ($P=1 \times 10^4$) und Blei ($P=2 \times 10^{-2}$) an.

Eine interessante Bestätigung findet diese Einordnung durch Angaben von WINKLER, wenigstens bezüglich der Stellung zum Eisen.²

Er fand, dafs Indium bei Gegenwart von Eisen von kohlendioxidhaltiger, feuchter Luft nicht angegriffen wird, sondern dafs bei Berührung beider Metalle nur das Eisen rostet. Eisen ist in dem System also Lösungselektrode, Indium Niederschlagselektrode; letzteres besitzt also die kleinere Lösungstension, was auch aus den Potentialmessungen hervorgeht.

Elektrolyse.

Bereits gelegentlich der Beschreibung der Darstellung reinen Indiums durch Elektrolyse war über Badspannungen und Form der Niederschläge Einiges gesagt worden. Die Eignung der Elektrolyse zur quantitativen Bestimmung des Indiums ist, wenn nicht sehr lange Zeiten in Frage kommen, nur für schwach schwefelsaure Lösungen und Spannungen von 6—7 Volt zu bejahen.

Von 0.3920 g Metall waren aus schwach schwefelsaurer Lösung, die einen Zusatz von Ammoniumsulfat enthielt, bei einer Spannung von 5 Volt, einer Stromstärke von 2 Ampère bei 50—60° Badwärme nach 17 Stunden erst 0.3775 g abgeschieden, die ganze Menge erst nach 54 Stunden.

Unter ähnlichen Verhältnissen, aber bei 6 Volt, 1—2 Ampère und Zimmertemperatur, waren von 0.3585 g Indium nach 14 Stunden 0.3545 g ausgefällt, quantitative Fällung nach 37 Stunden eingetreten (gefunden — 0.2 %).

Günstiger sind für die Elektrolyse Lösungen ohne Zusatz von Ammoniumsulfat, weil dann ein gröfserer Anteil an der Stromleitung auf die Indiumionen entfällt.

0.4995 g Indium, als Sulfat unter Zusatz von 5 ccm n-Schwefelsäure zu 120 ccm gelöst, wurden zwischen einer versilberten Platindrahtnetzkatode und einer Spiralanode elektrolysiert. Es waren ausgeschieden:

¹ LÖPKE, Elektrochemie 1899, S. 185.

² Journ. prakt. Chem. 102, 281.

Bei 5 Volt; 0.4 Amp., nach 5 Stunden	0.3352 g
„ 6 „ 1 „ nach weiteren 9 Stunden	0.4981 g
„ 7 „ 2 „ „ „ 5 „	0.4990 g

also bis auf 0.1 % quantitativ.

Bei einem anderen Versuche waren von 0.4730 g Indium aus gleich zusammengesetzter Lösung ausgeschieden:

Bei 7 Volt 1—3 Amp. (steigend mit der Erwärmung des Bades bei der Elektrolyse auf etwa 50°) nach 4½ Stunden 0.4715 g, nach weiteren 9 Stunden 0.4718 g oder — 0.25 %.

Die quantitative Bestimmung des Indiums läßt sich also mit einer für diese Methoden üblichen Genauigkeit und in der gewöhnlichen Zeit bei einer Badspannung von etwa 7 Volt und Verwendung schwach schwefelsaurer Sulfatlösung ausführen.

Das Indium scheidet sich dabei als silberweißer Überzug von bester Beschaffenheit ab. Am besten eignen sich Platindrahtnetz-elektroden als Kathoden; doch empfiehlt sich vorhergehende elektrolytische Versilberung, da das Indium sonst das Platin auflockert und die Elektrode sehr bald Schaden erleidet (besonders starke Kathodenverstäubung wurde bei Gegenwart von auch nur wenig Salpetersäure beobachtet).

Nach DENNIS und GEER (l. c.) wird die Verstäubung in jeder sauren Lösung durch einen Zusatz von Ammoniumformiat verhindert. Die Ablösung des Indiums vom Silber mit kochender verdünnter Schwefelsäure erfolgt langsam und unvollständig. Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure liefert sofort wieder absolut blanke Platinoberflächen.

Physiologisches.

Die chemische Verwandtschaft des Indiums und des Aluminiums äußert sich in interessanter Weise außer in vielen anderen Beziehungen auch auf physiologischem Gebiete durch die Reaktion auf den Geschmacksnerv. Indiumsulfat schmeckt dem Aluminiumsulfat täuschend ähnlich; das Chlorid hat noch einen besonderen, tintenartig-widerlichen Beigeschmack.

Die vorliegende Arbeit ist in der Zeit von Sommer 1902 bis Anfang 1904 im Chemischen Institut der Bergakademie zu Clausthal entstanden, und ich kann nicht schliessen, ohne dem Direktor dieses im alten Gewande dem gegenwärtigen Stande der modernen Chemie aufs glücklichste angepaßten Institutes, Herrn Professor Dr. F. W. KÜSTER, für die Überlassung seiner reichen Hilfsmittel und die Förderung meiner Arbeit durch manchen freundschaftlichen Rat auch an dieser Stelle aufrichtig zu danken.

Münster i/W., Chemisches Institut der Universität, Mai 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1904.

Über die Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid.

Von
W. GUERTLER.

Mit 6 Figuren im Text.

Die Frage, welche Verbindungen Borsäureanhydrid im Schmelzfluß mit den Oxyden der drei alkalischen Erden CaO, SrO und BaO zu geben vermöge, hat bereits mehrere Forscher veranlaßt, Versuche zur Darstellung der hierher gehörenden Borate auszuführen, ohne daß man zu einem abschließenden Resultate bislang gekommen wäre.

DITTE¹ schmolz die betr. Oxyde mit Borsäureanhydrid in verschiedenen Mengen zusammen und kristallisierte die Substanzen aus geschmolzenen Alkalichloriden um, indem er die Temperatur des Tiegels so regulierte, daß die Chloride eben schmolzen, während die am Boden liegende Boratmischung ungeschmolzen blieb, sich nur teilweise in den Chloriden löste und oben als Kranz von Kristallen wieder abschied. Er gelangte so zur Darstellung folgender Borate:

sauer:	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \\ 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \\ 2\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \\ 2\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$
neutral:	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	—
basisch:	$3\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	$3\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	—

Bei Innehaltung gewisser Versuchsbedingungen läßt sich hierbei nach DITTES Angabe ein vorhandenes Quantum Borsäure so vollständig in Calciummetaborat von solcher Reinheit überführen,

¹ *Compt. rend.* 77 (1873), 785. 893.
Z. anorg. Chem. Bd. 40.

dafs DITTE dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Borsäure vorschlägt.¹

Die drei Metaborate, also auch das von DITTE nicht erhaltene Baryummetaborat, sind nach ähnlichen Verfahren von BENEDIKT² erhalten worden.

LE CHATELIER³ kritisierte die von DITTE erhaltenen Präparate. Er fand, dafs eine Anzahl derselben sich als Gemenge erwiesen, und bestritt die Existenz saurer Borate überhaupt.

Später stellte OUVRARD⁴, ohne diese Streitfrage näher zu berühren, die Orthoborate der drei Erdalkalien durch Auflösen der betr. Oxyde in einem geschmolzenen Gemisch von Kaliumfluorid und Borsäureanhydrid dar.

Ich habe es nun versucht, durch Untersuchung der Schmelzdiagramme der Mischungen von Borsäureanhydrid einerseits mit den drei betreffenden Oxyden andererseits, die Frage nach der Anzahl und Zusammensetzung wasserfreier Erdalkaliborate zu entscheiden.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Glasiges Borsäureanhydrid (Spezialpräparat: KAHLBAUM) wurde so lange einer Temperatur von 1300° ausgesetzt, bis das Schäumen vollständig aufgehört hatte, dann auf eine kalte Metallplatte ausgegossen, rasch zerschlagen und im Exsikkator aufbewahrt.

Die Oxyde der drei alkalischen Erden (Spezialpräparate: KAHLBAUM) wurden titrimetrisch analysiert. Sie enthielten an fremden Bestandteilen nur wenige Prozente Kohlendioxyd und Wasser, welche bei der Abwägung in Anrechnung gebracht wurden.

Es wurden dann in das geschmolzene Borsäureanhydrid sukzessive kleine Mengen des Oxyds eingetragen und bis zur klaren Auflösung desselben die Masse erhitzt. Die Lötstelle eines Thermoelementes nach LE CHATELIER blieb dauernd in der Schmelze eingetaucht. Die jeweilige Zusammensetzung der Schmelze wurde im allgemeinen nur auf systhetischem Wege bestimmt. Nur nach Beendigung einer jeden Versuchsreihe wurde die zuletzt resultierende Schmelze analysiert. Es ergaben sich kleine Abweichungen bis zu 1%, welche durch kleine Verluste an B_2O_3 verursacht waren. Entsprechend dem Betrage dieser Abweichung wurden alle Glieder der betr. Versuchsreihe durch Ausgleichung korrigiert.

¹ *Compt. rend.* 80, 490. 561.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 703.

³ *Compt. rend.* 113 (1891), 1034.

⁴ *Compt. rend.* 132 (1901), 275.

Bei der Abkühlung der geschmolzenen Masse wurden die vom Thermoelement angezeigten Temperaturen von 5 zu 5 Sekunden notiert. Eintragung der so erhaltenen Daten in ein Koordinatensystem ergab die Abkühlungskurven.

Zur Erreichung einer langsamen und regelmässigen Abkühlung, welche deutliche Ausprägung der Knicke und Haltepunkte in den Abkühlungskurven ermöglichte, erwies sich nach mannigfachen Versuchen eine Anordnung als günstig, wie sie Fig. 1 darstellt.

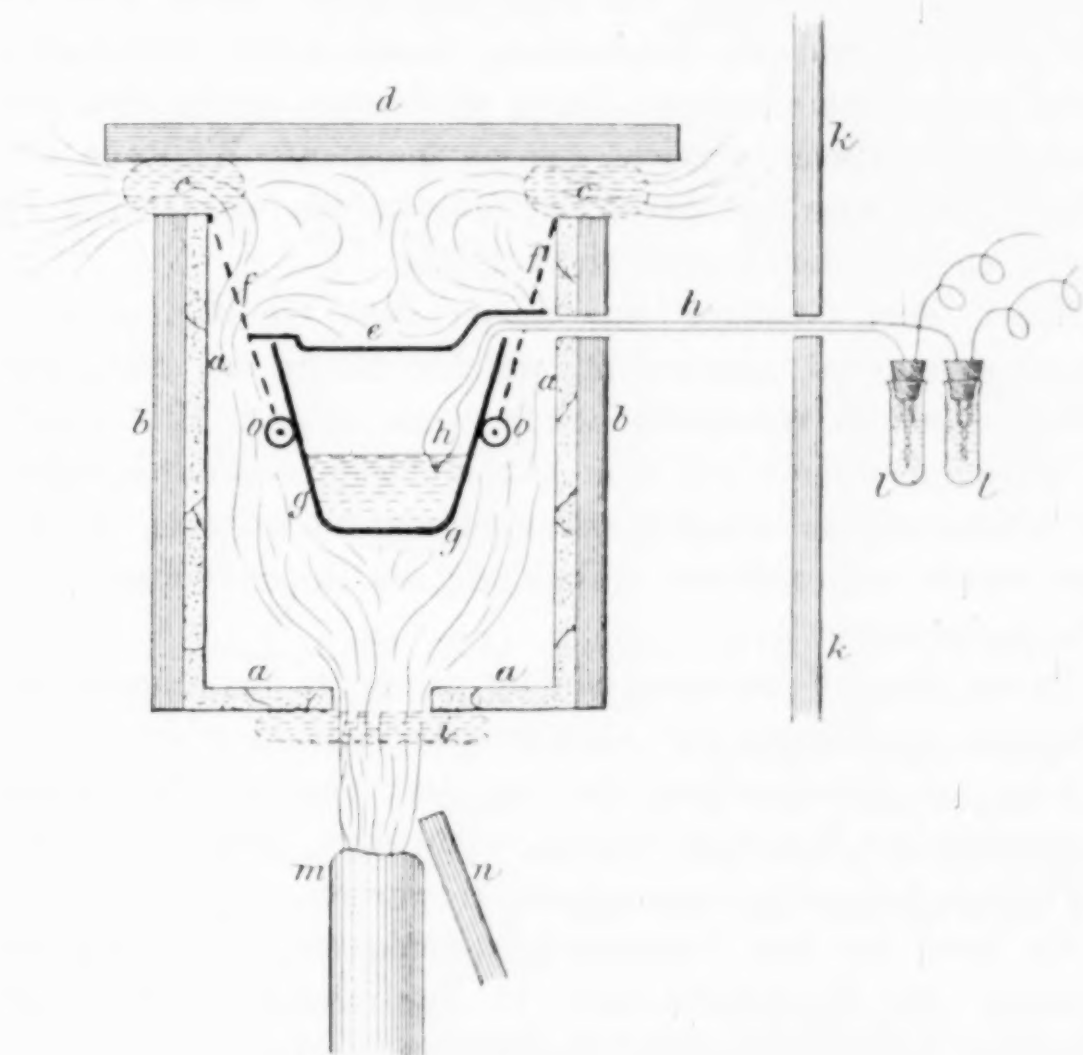


Fig. 1.

Aus einem Tonzylinder *a*, von 5.5 cm innerer Weite und 8 cm Höhe wurde am Boden eine kreisrunde Öffnung von 8 mm Radius ausgebohrt. Dann wurde der Zylinder mit starken Lagen Asbestpapier *b* umkleidet und an einem Stativ befestigt. Das während der Versuche stets unvermeidliche Zerspringen des Tonzylinders war dann ohne Nachteil, da der Asbest die Stücke zusammenhielt.

An einem Plattingehänge *f* wurde ein Platintiegel *g* in der Mitte des Tonzylinders befestigt. Die Platindrähte wurden unten mit Röhrchen *o* aus bestem Porzellan umkleidet, um ein Festbrennen

des Tiegels an seinem Lager zu vermeiden. Der Tiegel war mit einem Platindeckel *e* bedeckt. Durch eine kleine Öffnung an der Seite traten die beiden Drähte *h* des Thermoelementes. Die Drähte führten durch die Mantelwandung und durch einen zweiten Asbestschirm *k*, der dazu diente, die Wärmestrahlung von den Gläschen *ll* abzuhalten. Diese waren mit kaltem, häufig erneuten Wasser gefüllt und enthielten die Verbindungen der Thermoelementdrähte mit Kupferdrähten, welche dann zum Galvanometer führten.

Oben gedeckt wurde das Schmelzgehäuse durch eine Asbestplatte *d*. Während der Schmelzung wurde durch Einschieben der Pflöcke *c* den Flammgasen Abzug nach oben ermöglicht, wodurch höhere Temperaturen erreicht werden konnten. Während der Abkühlung und Aufnahme der Abkühlungskurven wurden die Pflöcke entfernt, so daß der Deckel dicht auflag.

Unter dem Gehäuse war außer dem Gebläse *m* noch ein Brenner *n* dauernd angebracht, welcher häufig bei Aufnahme der Abkühlungskurven verwendet wurde, wenn es galt, Haltepunkte von sehr kleiner Zeitdauer auf den Abkühlungskurven durch sehr langsame Abkühlung zu deutlicher Ausprägung zu bringen. In anderen Fällen wurde während der Abkühlung die Bodenöffnung durch die Platte *i* geschlossen.

Durch diese Versuchsanordnung gelang es im allgemeinen, befriedigende Ausbildung der Abkühlungskurven zu erzielen.

Ehe zur Beschreibung der bei den einzelnen Versuchsreihen sich ergebenden Resultate übergegangen wird, möge zur Erklärung der Figuren folgendes vorausgeschickt werden.

Es sind in den Diagrammen senkrecht die Temperaturen, horizontal die Konzentrationen in Äquivalenten¹ Oxyd auf ein Äquivalent Borsäureanhydrid eingetragen worden.

Bei der Ermittlung von Verbindungen mit Hilfe des Schmelzdiagrammes sind, wie G. TAMMANN² ausführlich dargelegt hat, bei Betrachtung der Abkühlungskurven folgende Umstände von Bedeutung:

Fig. 2 stellt die wichtigsten hier in Frage kommenden Typen von Abkühlungskurven dar. Reine Verbindungen zeigen Abkühlungskurven vom Typus 1. Dieselben haben einen horizontalen Haltepunkt. Die Dauer *a b* des Anhaltens ist hier von

¹ 1 Mol. B_2O_3 äquivalent 3 Mol. $Me''O$.

² *Z. anorg. Chem.* 37, 303.

Wichtigkeit und wird im Schmelzdiagramm durch die Dicke der durch den betreffenden Punkt gelegten Schmelzkurve an dieser Stelle angedeutet.

Abweichungen von der idealen Form 1 zeigen die Kurven 2 und 3. Bei 2 ist Unterkühlung eingetreten. Da bei zu großer Unterkühlung beim nachherigen Ansteigen der Temperatur sehr

Abkühlungskurven.

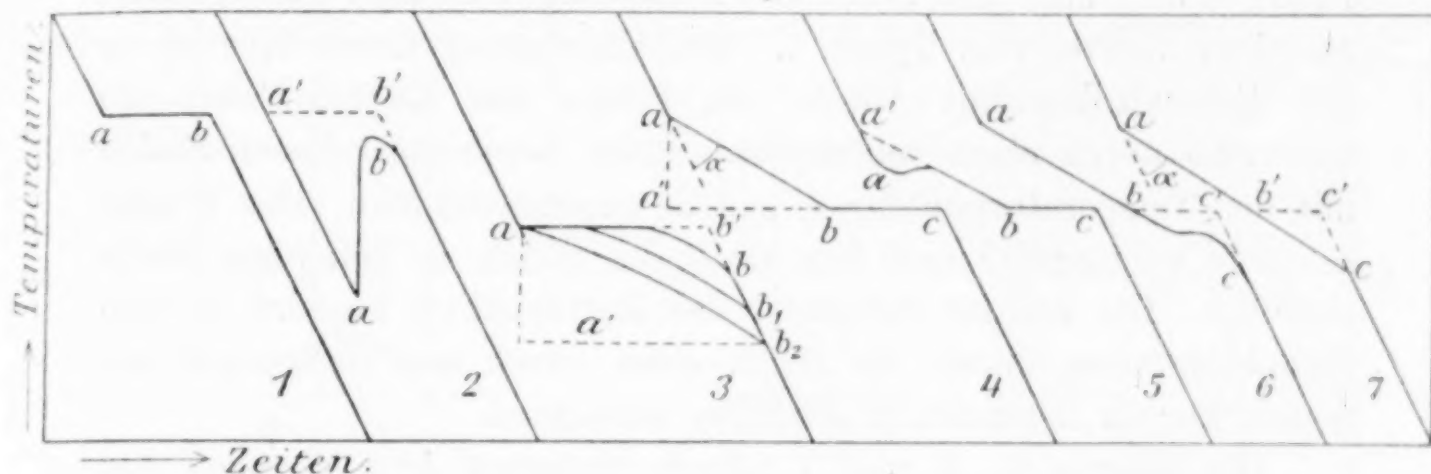


Fig. 2.

häufig der Schmelzpunkt nicht erreicht wird, ist der Grad der Unterkühlung durch ein kleines Zeichen: \circ unterhalb des betreffenden Schmelzpunktes im Schmelzdiagramm angedeutet. Die Temperatur des kleinen Bogens entspricht der Temperatur a , bis zu welcher die Unterkühlung gelangte, ehe die Kristallisation begann (Punkt a in Kurve 2). Als Zeitdauer des Haltepunktes wurde hier die Strecke $a'b'$ angenommen.

Kurve 3 zeigt Abweichungen von der Idealform 1, wie sie in geringerem Maße (ab) durch die wärmeableitende Wirkung des Thermoelementes stets hervorgerufen werden. In stärkerem Maße (ab_1 , ab_2) treten sie häufig dann auf, wenn eine bereits ausgeschiedene Kristallart bei einer bestimmten Temperatur mit der Schmelze unter Bildung einer anderen Kristallart reagiert. Dann kann sogar die Abkühlungskurve ein Aussehen gewinnen, als bezöge sie sich auf ein Schmelzintervall. In diesen Fällen ist im Schmelzdiagramm das Intervall durch einen senkrechten Strich angegeben, dessen Enden den Temperaturen a und $a' = b_2$ entsprechen.

Die zwischen reinen kristallisierten Verbindungen und eutektischen Gemengen liegenden Konzentrationen ergeben bei der Ab-

kühlung Kurven vom Typus 4. Dieselben zeigen bei a einen Knick, bei dem die Kristallisation anfängt, von dem an die Temperatur langsamer zu fallen beginnt; von b bis c einen Haltepunkt, welcher der eutektischen Kristallisation entspricht. Je näher die Konzentration der eutektischen Mischung liegt, desto kleiner wird der Winkel α , den bei a die nach dem Knick eintretende Kurvenrichtung mit der ursprünglichen bildet, desto kürzer das Kurvenstück ab , und zugleich desto größer das Stück bc sein. Im eutektischen Punkt selbst fällt das Stück ab vollständig fort und man gelangt zu einer Kurve vom Typus 1. Bei Eintragung dieser Kurven in das Schmelzdiagramm wurde die Länge des Kurvenstückes ab wiederum durch einen senkrechten Strich bezeichnet, dessen Enden mit den Temperaturpunkten a und a' zusammenfallen. Der Winkel a wurde verdoppelt¹ und dem vertikalen Strich an beliebiger Stelle angefügt. Die relative Zeitdauer des Haltepunktes bc wird in dem Hauptdiagramm durch die Dicke eines durch den Haltepunkt gelegten kurzen horizontalen Striches bezeichnet.

Die Kurven 5, 6 und 7 zeigen wiederum Abweichungen von dem regelmässigen Verlauf der Kurven 3. Bei 5 ist Unterkühlung der zuerst sich ausscheidenden Kristallart, bei 6 Unterkühlung der zweiten eingetreten. Die letztere kann manchmal ganz ausbleiben oder doch ihre Unterkühlung so stark werden, daß der eutektische Haltepunkt gänzlich verschwindet und die Abkühlungskurve auch hier den Anschein gewinnt, als läge ein Schmelzintervall vor. In diesen Fällen (5—7) kann das Vorhandensein von Unterkühlungen nicht unmittelbar aus den einzelnen Abkühlungskurven, sondern nur aus ihrer Zusammenstellung im Schmelzdiagramm erkannt werden.

Konnte ein Schmelzpunkt nicht am Thermoelement beobachtet werden, gelang es aber, denselben durch direkte Beobachtung des Vorganges mit den Augen zu intrapolieren, so wurde das Zeichen: \bigcirc gesetzt. Die Temperaturen, bei denen die Spitzen liegen, sind diejenigen, zwischen die der Schmelzpunkt intrapoliert wurde.

¹ Diese Verdoppelung geschieht, um dem Übergang eines sehr starken Knickes in einen horizontalen Haltepunkt besser zu entsprechen. Nimmt man als normale Richtung der Abkühlungskurven $\frac{dt}{dx} = -1$, so wird beim Übergang zum Haltepunkt $\alpha = 45^\circ$, also der in das Hauptdiagramm einzutragende Winkel $= 90^\circ$ sein.

1. Baryumoxyd und Borsäureanhydrid.

Borsäureanhydrid wurde mit 0.078 Äquivalenten Baryumoxyd zusammengeschmolzen. Die Schmelze erstarrte bei der Abkühlung als klares Glas. Kristallisation liefs sich auch bei sehr langem Konstanthalten auf verschiedenen Temperaturen nicht erreichen. Darauf wurde sukzessive der Barytgehalt der Schmelze erhöht, ohne

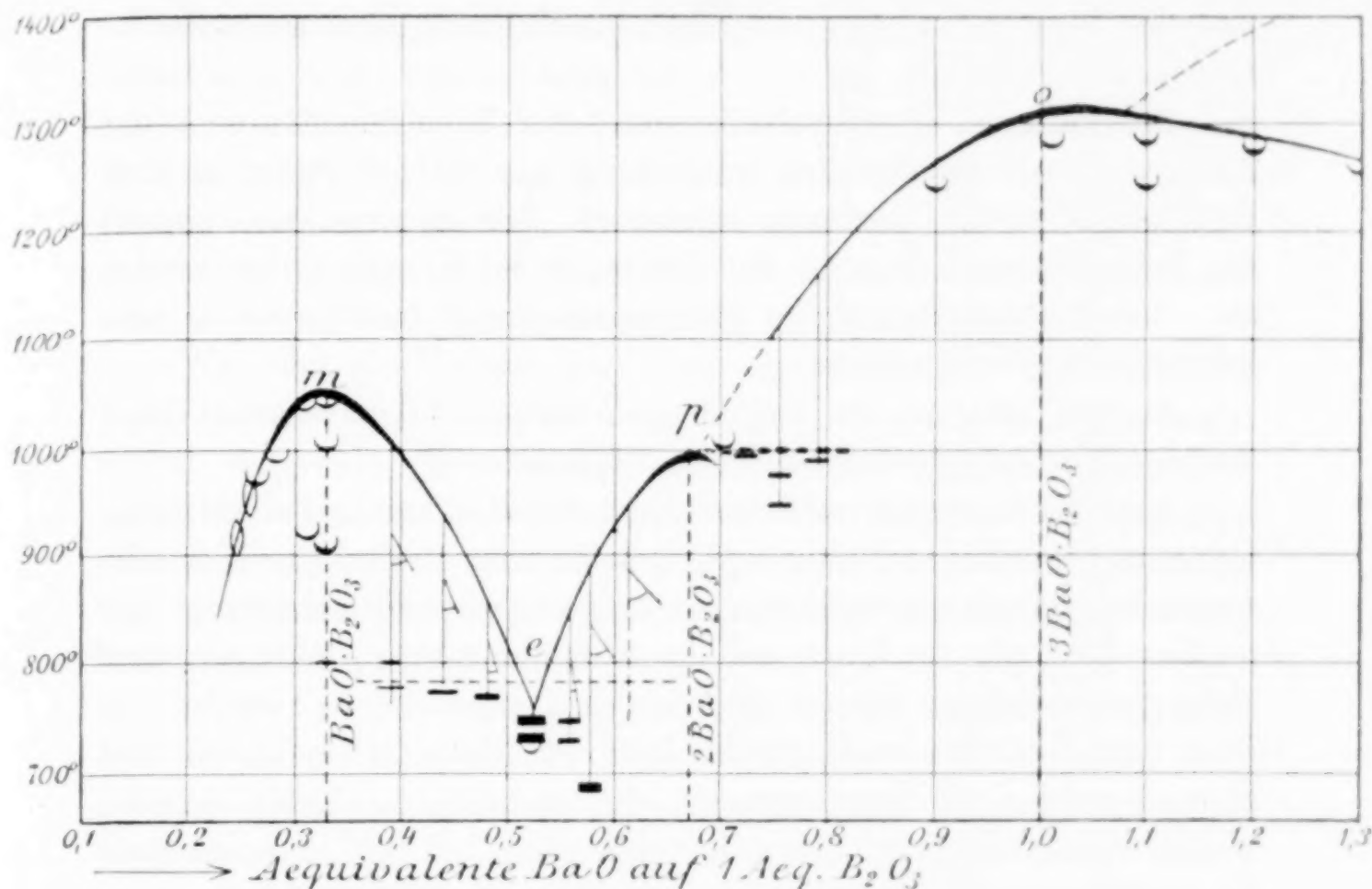


Fig. 3.

dafs es zunächst gelang, eine Kristallisation zu erzeugen. Erst bei 0.251 Äquivalenten läfst sich bei sehr langsamer Abkühlung oder Erhitzung eine Kristallisation erhalten.

Die erstarrte Masse ist leicht getrübt. Es ist deutlich zu sehen, dafs die Schmelze nicht vollständig kristallisiert ist. An der Abkühlungskurve ist ein Knick nicht wahrnehmbar. Durch direkte Beobachtung mit dem Auge wurde bei der Abkühlung die Temperatur, bei der die Trübung eintrat, zu $920^{\circ} \pm 10$ gefunden. (Vgl. Fig. 3.)

Bei weiterem Oxydzusatz nimmt rasch die Temperatur, bei welcher die Trübung eintritt, höhere Werte an, und gleichzeitig zeigt nach dem Erkalten die Masse ein immer trüberes, dem Marmor ähnlich werdendes, weißeres Aussehen. Von etwa 0.27 Äquivalenten BaO an zeigt sich auch in der Abkühlungskurve ein deutlicher

Haltepunkt mit starker Unterkühlung. Die Unterkühlung erreichte zuweilen bis zu 165° , wodurch die für den Schmelzpunkt sich ergebenden Werte zunächst bis zu 100° hinter dem wahren Werte zurückblieben. Es wurde deshalb die Masse nicht mehr ganz geschmolzen, sondern mit der Abkühlung begonnen, wenn noch in der Mitte der Oberfläche eine kleine ungeschmolzene Insel schwamm.¹ Hierdurch gelang es, die Unterkühlung auf $10\text{--}40^{\circ}$ zu verringern, und die Temperatur stieg dann bei der Kristallisation ganz gleichmäßig auf 1005° .

Bei weiterem Oxydzusatz nahmen der Schmelzpunkt und die Zeitdauer der Kristallisation regelmäßig zu, bis bei Punkt *m* 0.33 Äquivalente sie ihr Maximum erreichten. Von da an nahmen sowohl der Schmelzpunkt als auch die Zeitdauer der Kristallisation wieder ab. Demnach entspricht der Zusammensetzung des Punktes *m* eine kristallisierte Verbindung.

In dem Intervall von 0.33 bis zu etwa 0.67 Äquivalenten Oxyd war der Verlauf der Schmelzkurve folgender.

Bei 0.33 Äquivalenten befindet sich ein Maximum. Bei weiterem Oxydzusatz wird der Haltepunkt, welcher den Beginn der Kristallisation bezeichnet, undeutlicher, so daß er, wenn Unterkühlung vermieden wird, als ein Knick auf der Abkühlungskurve erscheint, und sinkt gleichzeitig zu immer niedrigeren Temperaturen, welche bei etwa 0.52 Äquivalenten Oxyd und 750° ihr Minimum erreichen. Von hier an steigen die Temperaturen, bei welchen der Knick eintritt, wieder regelmäßig an, bis sich schließlich bei 0.67 Äquivalenten bei 1002° die Abkühlungskurve einen horizontalen Haltepunkt zeigt.

Danach ist bei *e* ein eutektischer Punkt anzunehmen.

Die Abkühlungskurven der Schmelzen von 0.4—0.6 Äquivalenten Oxyd besitzen unterhalb des ersten Knickpunktes einen Haltepunkt. Derselbe liegt zuerst etwa bei 800° , fällt aber bei höherem Oxydgehalt unter 700° , wohl infolge von Unterkühlung, da sich aus Schmelzen mit höheren Konzentrationen, als Punkt *e* entspricht, Kristalle von *m* nicht oberhalb der eutektischen Temperatur bilden konnten, die Flüssigkeit sich also wohl in bezug auf die Kristalle *m* unterkühlen konnte, zumal auch beim reinen Stoff *m* Unterkühlungen bis zu 165° leicht erhalten wurden. Erklärt man hiernach die niedrige Temperatur der eutektischen Erstarrung zwischen 0.5 und 0.6 Äquivalenten Oxyd als durch Unterkühlung (vergl. Kurve 6 in

¹ Die Kristalle der Erdalkalimetaborate sind leichter als die Substanz in flüssigem und amorphem Zustande.

verursacht, so ist die eutektische Gerade bei etwa 800° anzunehmen. Die Dauer des Anhaltens der Temperatur ist etwa bei 0.5 Äquivalenten am höchsten. Dies bestätigt die Annahme eines eutektischen Punktes bei *e*.

Es ergeben demnach die Schmelzkurve und die eutektischen Haltepunkte in guter Übereinstimmung einen eutektischen Punkt bei etwa 0.5 Äquivalenten und $750-800^{\circ}$.

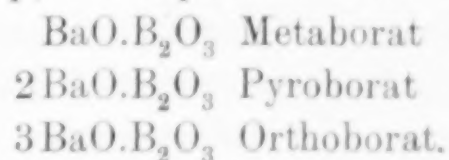
Von 0.67 Äquivalenten an zeigt die Schmelzkurve weiteres regelmässiges Ansteigen, doch macht sich der Eintritt der Kristallisation nur durch einen Knick bemerkbar, der zuerst wenig deutlich sich ausprägt, so daß nur die direkte Beobachtung eine annähernd genaue Bestimmung des Temperaturpunktes, bei welchem die Kristallisation beginnt, ermöglicht. Die Kristallisation beginnt als eine in der ganzen Masse gleichzeitig eintretende Trübung.

Während die Temperaturen des ersten Knickes bis zu einem Äquivalent Oxyd hin regelmässig steigen, zeigen die Abkühlungskurven unterhalb dieses Knickpunktes noch bis zu 0.8 Äquivalent Oxyd hin einen deutlichen Haltepunkt. Die einzelnen Bestimmungen desselben schwanken um $980-1015^{\circ}$, liegen also in derselben Höhe, wie der Schmelzpunkt der Mischung mit 0.67 Äquivalenten, welche bei etwa 1002° gefunden wurde.

Diese Reihe von Haltepunkten ergibt eine eutektische Gerade. Das Maximum der Zeitdauer der Kristallisation bei derselben liegt beim Punkte *p*; diesem entspricht also eine kristallisierte Verbindung.

Von 1.0 Äquivalenten Oxyd an zeigen bei weiterem Oxydzusatz alle Abkühlungskurven je einen Haltepunkt bei $1315-1280^{\circ}$, der als eutektischer Punkt aufzufassen ist, da ein kleiner Teil der Substanz offenbar schon oberhalb dieser Temperatur kristallisiert und es von 1.3 Äquivalenten Oxyd an nicht mehr gelingt, auch durch sehr langes Erhitzen auf 1450° die Masse vollständig zu schmelzen. Deshalb konnte das Schmelzdiagramm auch von hier an nicht weiter verfolgt werden. Jedenfalls deutet das Abfallen der Temperaturen der Haltepunkte und die Abnahme der Kristallisationsdauer bei höherem Oxydgehalt auf die Existenz einer kristallisierten Verbindung von der Zusammensetzung des Punktes *o*.

Den Punkten *m*, *p*, *o* entsprechen die Formeln:



2. Strontiumoxyd und Borsäureanhydrid.

Ein Äquivalent Borsäureanhydrid wurde mit 0.15 Äquivalenten Strontiumoxyd zusammengeschmolzen. Bei der Abkühlung erstarrte die Masse glasig. Es gelang jedoch durch längeres Konstanthalten

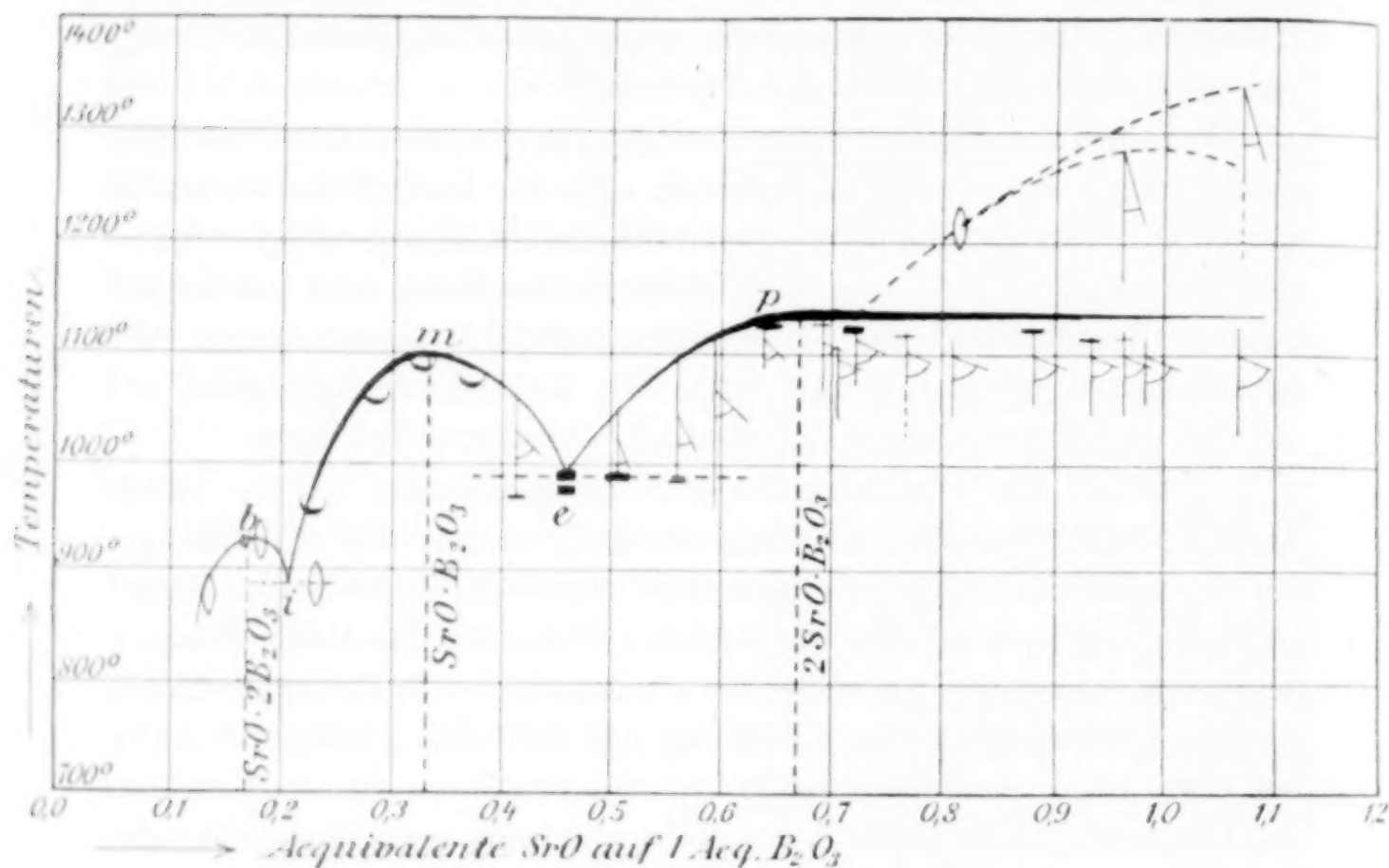


Fig. 4.

der Temperatur auf etwa 900° einige Kristallisationskerne zu erzeugen, die mit einer Geschwindigkeit von 3 mm/min. wuchsen. Der Durchgang der Kristallisation durch die Lötstelle des Thermoelementes gab am Galvanometer keinen Ausschlag. Es wurde deshalb zur Feststellung des Schmelzpunktes in der Nähe der Lötstelle ein Kristallisationskern erzeugt und beobachtet, bei welchen Temperaturen derselbe noch wuchs und bei welchen Temperaturen er schmolz. Auf diese Weise wurde durch Intrapolation der Schmelzpunkt zu $870 \pm 20^{\circ}$ gefunden. Bei Zusatz von etwas mehr SrO (0.19 Äq. SrO) wurde auf dieselbe Weise der Schmelzpunkt zu $930 \pm 10^{\circ}$ gefunden bei gleicher Kristallisationsgeschwindigkeit. Bei weiterem Oxydzusatz nimmt der Schmelzpunkt wieder ab. Die genaue Lage des in diesem Gebiete liegenden Maximums konnte wegen der Ungenauigkeit der Schmelzpunktbestimmungen hier nicht festgestellt und somit die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung aus dem Diagramm nicht eruiert werden. Zum Resultat gelangt

man, wenn man eine Schmelze mit 0.15 Äquivalenten Oxyd zur Kristallisation bringt, was durch mehrere Stunden langes Erhitzen auf etwa 800° gelingt, wodurch man ein Konglomerat von Kristallen und glasigem Borsäureanhydrid erhält. Laugt man die feingepulverte Schmelze mit Wasser aus, so hinterbleiben Kristalle von der Formel $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Ein Maximum der Schmelzkurve ist also bei 0.167 Äq. Oxyd anzunehmen (Punkt *b*).

Bei Erhöhung des Strontiumgehaltes auf 0.23 Äquivalente zeigten sich zwei von einander unabhängige Kristallisationen. Impfung mit kleinen Kristallen, die noch von der vorigen Schmelze stammten, erzeugte wieder eine langsam mit derselben Geschwindigkeit wie bei geringerem Oxydgehalt der Schmelze fortschreitende, von den Impfstellen ausgehende Kristallisation mit dem Schmelzpunkte 890 ± 10 .

Die zweite Kristallart trat bei 965° momentan in der ganzen Masse als zuerst leichte, dann rasch sich verdichtende Trübung auf, deren Beginn in der Abkühlungskurve als deutlicher Haltepunkt mit geringer Unterkühlung sich ausprägte.

Diese letztere Kristallart tritt bei weiterem Oxydzusatz immer deutlicher hervor, während die erste verschwindet. Der Punkt *i*, in welchem die Schmelzkurven beider Kristallarten zusammenstoßen, d. i. der eutektische Punkt, liegt demnach bei 0.21 Äq. Oxyd.

Die zweite, schnell kristallisierende Kristallart gibt auf den Abkühlungskurven deutliche Haltepunkte mit Unterkühlungen von 20 bis zu 35° . Die Kristallisationspunkte der Mischungen verschiedener Konzentration haben bei 0.33 Äquivalenten Oxyd ein Maximum, woraus die Existenz einer kristallisierten Verbindung von dieser Zusammensetzung (Punkt *m*) zu folgern ist.

Bei 0.41 Äq. Oxyd geht der Haltepunkt in der Abkühlungskurve in einen stark ausgeprägten Knick bei 1065° über. Unterhalb desselben bei 970° hält die Temperatur einen kurzen Augenblick an und fällt von hier an wieder rascher. Bei 0.47 Äquivalenten Oxyd zeigt in der Abkühlungskurve die Temperatur nur ein außerordentlich langes Anhalten bei $980 \pm 5^{\circ}$, welches dem eutektischen Punkt entspricht. Bei weiterem Oxydzusatz tritt in den Abkühlungskurven ein mit steigendem Oxydgehalt immer deutlicher werdender Knick, der sich zu immer höheren Temperaturen verschiebt, auf. Gleichzeitig wird die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation immer kleiner.

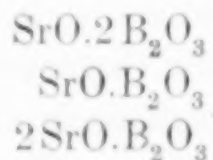
Von 0.63 Äquivalenten Oxyd an zeigen bis zu 1.07 Äquivalenten Oxyd hin, alle Abkühlungskurven wenn Unterkühlung vermieden wird, bei $1115 \pm 5^\circ$ einen Haltepunkt, der jedoch häufig (vergleiche hierüber Kurve 3 in Fig. 2) so schlecht ausgebildet ist, daß die Kurve oft scheinbar mehr auf das Vorhandensein eines Schmelzintervalles hindeutet. Rekonstruiert man die Haltepunkte nach ab' , wie in Kurve 3 Fig. 2 angegeben, so zeigen sie eine kontinuierlich langsam abnehmende Zeitdauer. Danach liegt bei Punkt p eine kristallisierte Verbindung, 0.67 äquivalente Oxyd enthaltend.

Oberhalb der Temperaturen dieser Knicke resp. Haltepunkte verläuft die Schmelzkurve. Ihr Vorhandensein wurde dadurch erwiesen, daß z. B. eine Mischung von 0.81 Äquivalenten Oxyd, wie die direkte Beobachtung mit dem Auge zeigte, sich bereits bei $1215 \pm 15^\circ$ trübte, und dann erst bei 1115° in der Abkühlungskurve der starke Knick eintrat. Bei höherem Oxydgehalt konnte der Beginn der Kristallisation nicht mit dem Auge beobachtet werden, da der Tiegel zur Erzeugung der nötigen Temperatur doppelt bedeckt gehalten werden mußte. Die Abkühlungsgeschwindigkeit ferner war in diesen Temperaturgebieten so groß, daß der Beginn der Kristallisation auch nicht durch die Lage des Knickes in der Abkühlungskurve genau festgestellt werden konnte.

Doch wurde festgestellt, daß bei 1.7 Äq. der Schmelzpunkt bereits auf mindestens 1350° gestiegen war, da es bei andauerndem Erhitzen auf diese Temperatur nicht mehr gelang, die Masse vollständig zu schmelzen.

Die Frage nach der Existenz eines Strontiumorthoborats konnte somit aus dem Schmelzdiagramm nicht entschieden werden. Der Umstand, daß die bei etwa 1115° verlaufende eutektische Gerade sich über 1.0 Äquivalente Oxyd hinaus erstreckt, spricht nicht für die Existenz. Man müßte dann annehmen, daß Unterkühlungen eingetreten waren.

Es konnten somit aus dem Schmelzdiagramme entsprechend den Punkten b , m , p die Verbindungen:



abgeleitet werden, während die Frage nach der Existenz des Orthoborats unentschieden bleiben mußte.

3. Calciumoxyd und Borsäureanhydrid.

Es wurden ein Äquivalent Borsäureanhydrid mit 0.13 Äquivalent Calciumoxyd zusammengeschmolzen. Bei der Abkühlung erstarrte die Schmelze als klares Glas. Durch längeres Erhitzen auf 950 bis 1000° gelang es jedoch, eine Kristallisation hervorzurufen. Es bildeten sich dann einzelne Kerne, die mit einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 5 mm/min. wuchsen. Wie bei der Mischungsreihe Strontiumoxyd-Borsäureanhydrid konnte der Schmelzpunkt innerhalb der Konzentrationen zwischen 0.1 und 0.22 Äquivalenten

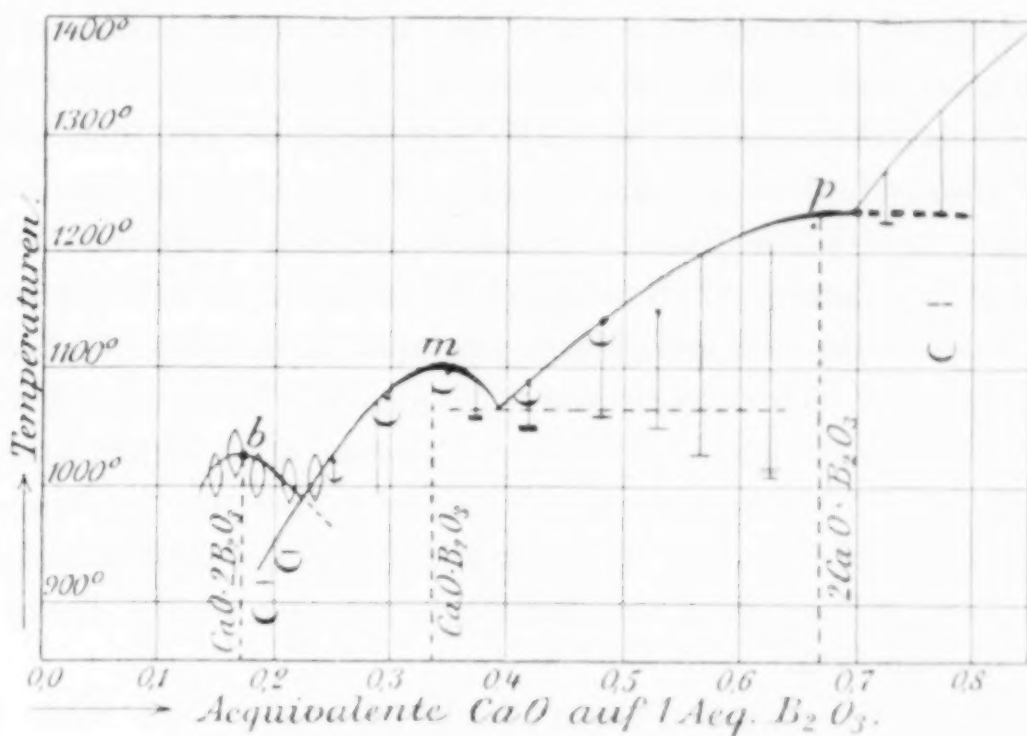


Fig. 5.

Oxyd wegen zu großer Unterkühlungen nicht durch Feststellung der Abkühlungskurven, sondern nur in der Weise durch Intrapolation ermittelt werden, daß ein Kern in der Nähe der Lötstelle des Thermoelementes erzeugt und durch wiederholte Versuche festgestellt wurde, bei welchen Temperaturen derselbe wuchs und bei welchen er schmolz. Die so erhaltenen Werte wurden in das Diagramm eingetragen (Fig. 5). Sie zeigen ein Maximum, dessen Lage sich nicht genau bestimmen läßt. Wie bei der Strontiummischungsreihe gab hier die chemische Analyse Aufschluß. Eine Schmelze, 0.15 Äquivalente Oxyd enthaltend, wurde zur Kristallisation gebracht, die erkaltete Schmelze zur Entfernung glasigen Borsäureanhydrids mit Wasser gewaschen und die hinterbleibenden Kristalle analysiert. Dieselben enthielten 0.167 Äquivalente Oxyd, waren also Calciumbaborat (Punkt *b*.)

In den Schmelzen zeigt sich häufig schon von einem Oxyd-gehalt von 0.18 Äquivalenten an bei der Abkühlung, noch ehe sich die langsam wachsenden Kerne des Biborats in derselben gebildet haben, eine zweite Kristallart, welche in der ganzen Masse momentan auftritt und bei höherem Oxydgehalt sich rasch verdichtet. Der Bildung dieser Kristallart (es handelt sich hier, wie weiter unten erwiesen werden wird, um das Metaborat) entspricht in den Abkühlungskurven ein kurzer Haltepunkt mit Unterkühlungen bis zu 30° . Der Schmelzpunkt liegt bei 0.18 Äquivalenten bei 920° , steigt aber bei höherem Oxydgehalt rasch an, bis er bei 0.33 Äquivalenten Oxyd, d. i. der Zusammensetzung des Metaborats, 1100° erreicht. Die Schmelzkurve des Metaborats schneidet bei einer Konzentration von 0.22 Äquivalenten Oxyd und 995° die Schmelzkurve des Biborats. Dieser Punkt ist also ein eutektischer. Bei großer Fähigkeit zweier in einem eutektischen Punkt zusammentreffender Kristallarten sich unterkühlen zu lassen, kann demnach die eutektische Gerade im Diagramm vollständig in Fortfall kommen und dafür sich die Schmelzkurve jeder der beiden Kristallarten, als sei die andere gar nicht vorhanden, jenseits des eutektischen Punktes nach unten fortsetzen.

Erst bei 0.29 Äquivalenten Oxyd tritt hier der normale Verlauf wieder ein, indem bei 1070° ein Knick in der Abkühlungskurve eintritt, dem bei 995° ein zweiter folgt, von dem an die Temperatur wieder rascher fällt.

Bei 0.33 Äquivalenten Oxyd (Punkt *m*) erhält man einen Haltepunkt der Temperatur von langer Zeitdauer bei 1095° . Da mit steigendem Oxydgehalt der Schmelzpunkt zunächst sinkt, so ist die Existenz einer kristallisierten Verbindung mit 0.33 Äquivalenten Oxyd erwiesen.

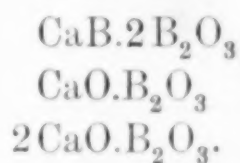
Von etwa 0.37 Äquivalenten an zeigen die Abkühlungskurven zuerst einen Knick und darauf bei etwa 1060° einen stark ausgeprägten Haltepunkt, welcher offenbar der eutektischen Kristallisation entspricht. Die Temperatur des ersten Knickes zeigt ein Minimum bei etwa 0.4 Äquivalenten Oxyd und bei derselben Konzentration hat die Zeitdauer des (eutektischen) Haltepunktes ein Maximum. Danach liegt bei 0.4 Äquivalenten ein eutektischer Punkt.

Von 0.55 Äquivalentem Oxyd an fällt die Temperatur der eutektischen Kristallisation und gleichzeitig beginnt die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes in den Abkühlungskurven stark abzunehmen, bis sie bei etwa 0.63 Äquivalenten Oxyd verschwindet.

Bei 0.67 Äquivalenten liegt ein Haltepunkt von großer Zeitdauer bei 1225° . Diese Zusammensetzung entspricht der des Pyroborats. Von da an erhält man bei weiterem Oxydzusatz in jeder Abkühlungskurve zuerst einen nicht immer ganz deutlich ausgeprägten Knick und dann einen Haltepunkt. Der Knick verschiebt sich mit wechselndem Oxydgehalt zu immer höheren Temperaturen. Der Haltepunkt liegt konstant bei $1215 \pm 5^{\circ}$, dem Schmelzpunkte des Pyroborats; seine Zeitdauer hat bei 0.67 Äquivalenten Oxyd ein Maximum, weshalb dieser Konzentration eine kristallisierte Verbindung entsprechen muß (Punkt *p*).

Von 0.8 Äquivalenten Oxyd an konnten die Versuche nicht weiter fortgesetzt werden, da mit dem verwendeten Apparat die Temperatur nicht dauernd erheblich über 1400° gesteigert und daher die Mischungen nicht mehr vollständig geschmolzen werden konnten.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß in dem untersuchten Temperatur- und Konzentrationsintervall Calciumoxyd und Borsäureanhydrid drei kristallisierte Verbindungen miteinander bilden, entsprechend den Punkte *b*, *m* und *p*, nämlich:



Zusammenfassung.

In nebenstehender Figur 6 sind die Schmelzkurven der drei Erdalkalioxyde mit Borsäureanhydrid zusammengestellt und gleichzeitig die durch frühere Versuche festgestellten Konzentrationen eingetragen, welche bei 0 bis 1400° an Borsäureanhydrid gesättigt sind.¹ Diesen drei Konzentrationen entsprechen kurze vertikale Striche, welche die zugehörigen Schmelzkurven abschließen.

Die durch meine Untersuchungen erwiesenen zwölf Verbindungen sind durch Punkte bezeichnet, die von DITTE angegebenen zehn durch Kreuze. Dieselben sind nur teilweise mit den meinigen identisch. Die Borate DITTES vom Typus $2\text{MeO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ und $3\text{MeO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ konnte ich nicht bestätigen.

¹ Mischungen mit höherem Borsäureanhydridgehalt zerfallen bei Schmelzen unter Abscheidung von Borsäureanhydrid in zwei Schichten. Vergl. hierüber *Z. anorg. Chem.* **40**, 243. 244.

Nach meinem Diagramme kristallisieren diejenigen Konzentrationen, die den Verbindungen $3\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ und $3\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ entsprechen, nicht einheitlich bei derselben Temperatur, sind also als Verbindungen nicht anzusehen. Die Konzentrationen, die den Verbindungen $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ entsprechen, kristallisieren nach meinen Untersuchungen zwar annähernd bei einer konstanten

Schmelzdiagramme der Mischungen: Alkalische Erde-Borsäureanhydrid.

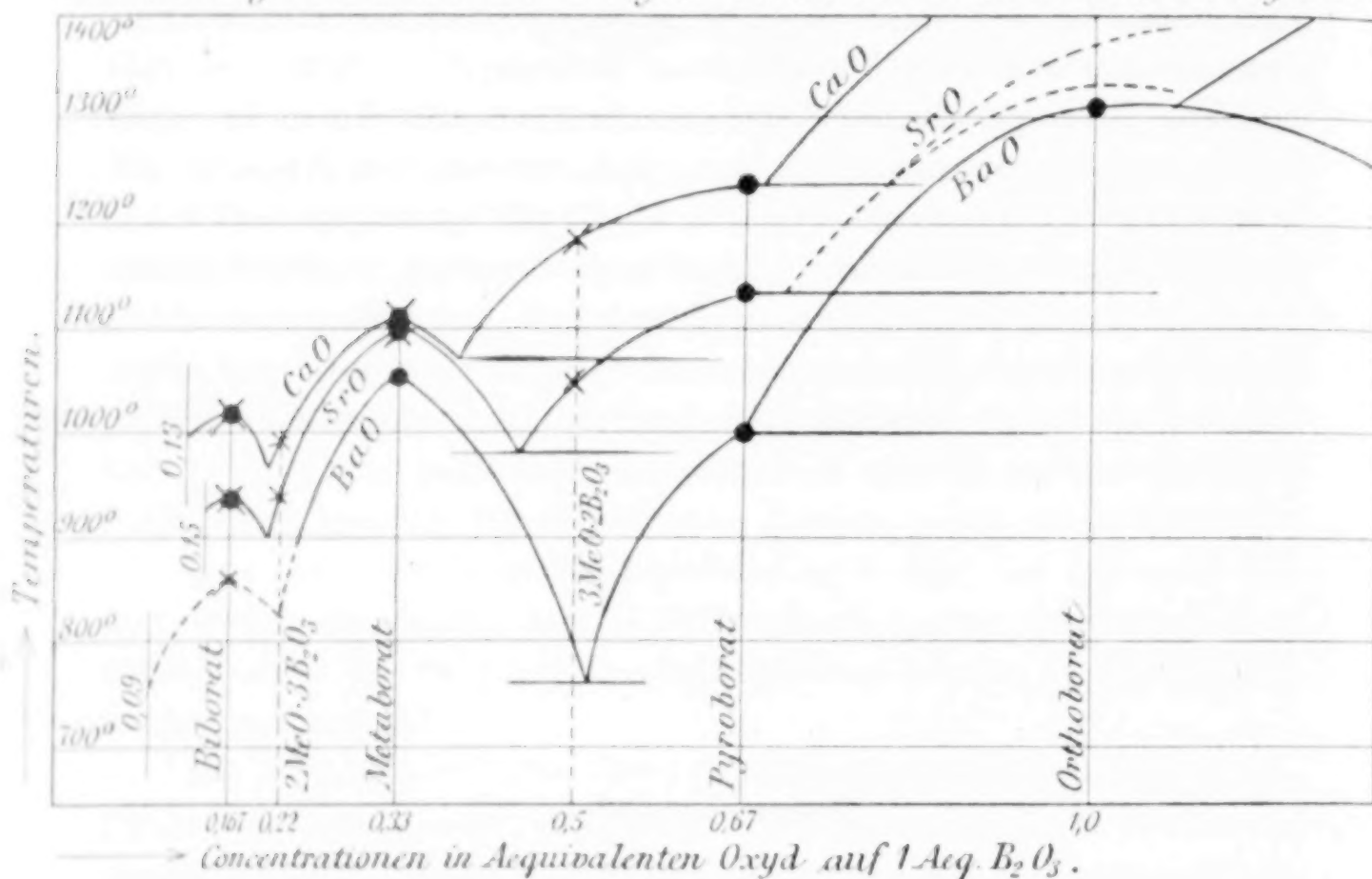


Fig. 6.

Temperatur, jedoch nicht als Verbindungen sondern als eutektische Gemenge. Das DITTESCHE Verfahren ermöglicht sehr wohl die Entstehung solcher von großer Konstanz der Zusammensetzung. Diese von DITTE angegebenen Borate sah auch bereits LE CHATELIER als Gemenge an. Im Gegensatz zu LE CHATELIER, welcher die Existenz saurer wasserfreier Borate überhaupt bestreitet,¹ bestätigten meine Untersuchungen die Existenz der von DITTE angegebenen Verbindungen $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und $2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Calciumbiborat besaß sehr geringes spontanes Kristallisationsvermögen. Bei Strontiumbiborat war dasselbe noch geringer. Baryum-

¹ Vergl. auch Manganbiborat, *Z. anorg. Chem.* **40**, 245.

biborat endlich konnte ich nicht kristallisiert erhalten, doch ist es sehr wohl möglich, daß durch Gegenwart der Chloride, welche DITTE seiner Schmelze zusetzte, das spontane Kristallisationsvermögen der Verbindung $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ hinreichend wuchs, um dieselbe zur Kristallisation zu bringen.

Die Existenz der Metaborate CaB_2O_4 , SrB_2O_4 und BaB_2O_4 , die DITTE und BENEDIKT dargestellt haben, wird durch meine Untersuchung bestätigt.

BENEDIKT erhielt die Metaborate in langen, feinen Nadeln. Ich erhielt Calcium- und Strontiummetaborat ebenso in langen, doppelbrechenden Nadeln, deren Auslöschungsrichtung der Längsachse der Kristalle parallel war. Baryummetaborat aber erhielt ich in flachen Prismen. DITTE erhielt das Strontiummetaborat und Calciummetaborat in langen Nadeln, durch Umkristallisieren aus einem Gemisch der Alkalichloride aber in flachen, oft lamellenartigen Prismen. Demnach existieren offenbar von den Erdalkalimetaboraten je zwei polymorphe Modifikationen. Außerdem kann man dieselben durch Eintauchen kleiner geschmolzener Portionen in Wasser im amorphem Zustande erhalten.

Die drei Pyroborate wurden von mir zum erstenmale dargestellt. Sie bilden fein kristallinische marmorartige Massen.

Von den Orthoboraten, die OUVRARD nebst zahlreichen Metallorthoboraten darstellte, konnte ich nur das Baryumorthoborat bestätigen. Die Frage nach der Existenz der beiden anderen Erdalkaliorthoborate konnte ich nicht entscheiden.

Das Verhalten des Magnesiumoxyds gegenüber geschmolzenem Borsäureanhydrid ist ein wesentlich anderes. Dasselbe ist in einer früheren Arbeit näher beschrieben worden.¹ Danach existieren sämtliche von DITTE angegebenen Magnesiaborate $3\text{MgO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und $3\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, sowie zahlreiche andere Magnesiaborate, die von anderen Forschern angegeben werden, nicht. Es existiert hier nur das Pyroborat $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und das Orthoborat $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Die alkalischen Erden und die Magnesia bilden somit die folgenden Borate:

¹ GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **40**, 236.
Z. anorg. Chem. Bd. 40.

	Mg	Ca	Sr	Ba
Orthoborate	$3 \text{ MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$(3 \text{ CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)?$	$(3 \text{ SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)?$	$3 \text{ BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
Pyroborate	$2 \text{ MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$2 \text{ CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$2 \text{ SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$2 \text{ BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
Metaborate	—	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
Biborate	—	$\text{CaO} \cdot 2 \text{ B}_2\text{O}_3$	$\text{SrO} \cdot 2 \text{ B}_2\text{O}_3$	$\text{BaO} \cdot 2 \text{ B}_2\text{O}_3$

Herrn Professor Dr. TAMMANN sage ich für Rat und Hilfe
meinen allerherzlichsten Dank.

Göttingen, Institut der Universität für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1904.

Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch bei Halogensalzgemischen.

Von

N. BÉKÉTOFF

unter Mitwirkung von WL. BÉKÉTOFF.

Wie sich die Elemente bei Einwirkung zusammengesetzter Verbindungen aufeinander schliesslich verteilen, ist eine Frage, die schon viele Forscher zu lösen bestrebt waren. Die Mehrzahl derselben hat jedoch bei ihren Untersuchungen den Einfluss zu wenig berücksichtigt, den die Atome resp. Äquivalentgewichte auf den Verlauf der Reaktion haben müssen. Von der Annahme ausgehend, dass die Atomgewichte oder allgemeiner die chemischen Masseneinheiten (Äquivalente), von ausschlaggebender Bedeutung auf den Verlauf der Reaktion sein müssen, wovon ich mich bei der Durchsicht der chemischen Verbindungen und den zwischen ihnen verlaufenden Reaktionen überzeugte (in dem Jahre 1859 und später noch 1865) konnte ich folgende Regel aufstellen: Gleichwertige Elemente verteilen sich derart, dass sich die (+)-Elemente mit hohem Atomgewicht überwiegend mit den (—)-Elementen mit hohem Atomgewicht, die (+)-Elementen mit kleinem Atomgewicht mit den (—)-Elementen mit kleinem Atomgewicht verbinden. Bei ungleichwertigen Elementen setzt man Äquivalente statt Atome. Es herrscht das Bestreben, dass gleiche Massen oder Atome sich möglichst miteinander verbinden. Wenn wir also ein System von +-Elementen (wo $A > A'$) und —-Elementen (wo $B > B'$) haben, so ist der Endzustand gekennzeichnet durch die Ungleichung:

$$AB + A'B' > AB' + A'B.$$

Im konkreten Fall:

Li (7), Cs (133),
Cl (35.5), J (127)

entsteht überwiegend (LiCl und CsJ) weil

$$127 \times 133 + 35.5 \times 7 = 16891 + 248.5 = 17139.5 >$$

$$\text{als } 127 \times 7 + 35.5 \times 133 = 889 + 4721.5 = 5610.5.$$

Je gröfser die numerische Differenz dieser Produkte (17139.5 und 5610.5) ist, desto deutlicher wird dieses in dem Mengenverhältnis der gebildeten Verbindungen zutage treten.

Diesen Satz habe ich sowohl auf Grund der in der Natur häufigst anzutreffenden Verteilungsverhältnisse ausgesprochen, als auch auf Grund theoretischer Anschauungen, dafs nämlich erstens eine derartige Verteilung der Elemente der herrschenden gröfsten Massenattraktion (letztere mag durch beliebige Ursachen bedingt sein) entspricht, zweitens aber, dafs eine derartige Verteilung am vollständigsten die den einzelnen Atomen innewohnende Energie (Eigenbewegung) ausgleicht oder neutralisiert. Zur Zeit, als ich obige Regel aufstellte, dafs Atome mit grossem Atomgewicht sich vorwiegend mit Atomen mit grossem Atomgewicht, Atome mit kleinem Atomgewicht sich vorwiegend mit ihresgleichen in einem Gemisch zu verbinden streben, waren die absoluten (thermischen) Effekte vieler chemischen Einzelreaktionen experimentell noch nicht bestimmt. Berücksichtigt man jedoch die eben dargelegte Voraussetzung über gröfstmögliche Neutralisation der Eigenbewegung der Einzelatome, so war es klar, dafs dieser eine gröfstmögliche Reaktionswärme entsprechen würde. Jetzt, wo wir durch die Arbeiten von J. THOMSEN und BERTHELOT vollständig über die Beziehung von Reaktionswärme und Verlauf der chemischen Reaktionen aufgeklärt sind und BERTHELOT das bekannte Gesetz über die maximale Arbeit ausgesprochen hat, war ich in der Lage, die experimentell erhaltenen Reaktionswärmen mit den aus meiner Regel zu folgernden zu vergleichen und konnte mich überzeugen, dafs die Übereinstimmung eine vollständige oder fast vollständige war. So ist es mir möglich gewesen, einzelne Reaktionswärmen für Reaktionen zahlenmäfsig mit grofser Wahrscheinlichkeit im voraus anzugeben, für die die experimentelle Bestätigung noch nachzuholen war. Diese experimentelle Prüfung für eine Reihe von Fällen habe ich dann nachgeholt durch Bestimmung der Bildungswärme einiger wasserfreier Oxyde und einiger Halogen-

salze, wobei in der Mehrzahl der Fälle meine vorherigen Annahmen bestätigt wurden. Das Bestreben der Atome, Verbindungen mit möglichst gleichem Atomgewicht einzugehen, ist noch in anderer Hinsicht von Bedeutung, nämlich im Hinblick auf die Beständigkeit der gebildeten Verbindungen bei hoher Temperatur, d. h. ihrer Dissoziationstemperatur.

Ausgehend von der mechanischen Wärmetheorie und dem Gesetz von DULONG und PETIT über die gleichen Atomwärmen der Elemente folgt, daß die durch Wärme bedingten Schwingungen der Atome um so verschiedenartiger voneinander sein werden, je größer der Unterschied ihrer Atomgewichte ist. Deswegen wird auch ein solches System um so unbeständiger gegen Temperatursteigerungen sein, je größer der Unterschied der Atomgewichte der Komponenten untereinander ist. Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerungen liefse sich durch eine Menge bekannter Beispiele aus dem Gebiet der Dissoziationserscheinungen beweisen. Nichtsdestoweniger unternahm ich (im Jahre 1872) im Verein mit CZERNAY eine Untersuchung über die Dissoziationstemperaturen des SH_2 , SeH_2 und TeH_2 , um weitere Beweise für die Zulässigkeit obiger Betrachtungsweisen zu erbringen. Es ergab sich, daß die Dissoziationstemperaturen dieser Verbindungen, verglichen mit der des Wassers (OH_2) mit wachsendem Atomgewicht vom Sauerstoff zum Tellur fielen, so daß beim Tellurwasserstoff, wo das Verhältnis bis zu $\frac{125}{2}$ ansteigt, die Dissoziation schon bei Zimmertemperatur und im Dunkeln bis zum vollständigen Zerfall der Verbindung vor sich geht. Andererseits hängt die mit der Bildung einer Verbindung verknüpfte Volumenabnahme, bezogen auf den festen oder flüssigen Aggregatzustand, aufs engste von der bei der Bildung der betreffenden Verbindung frei werdenden Wärmemenge ab, worauf ich wiederholt hingewiesen habe.

Da das eingehende Studium dieser Fragen geeignet ist, uns wesentliche Aufklärungen über den Mechanismus chemischer Reaktionen zu geben, habe ich, veranlaßt durch das große wissenschaftliche Interesse, daß sie beanspruchen können, eine Reihe Experimentaluntersuchungen ausgeführt, die neue Beweise zur Erhärtung obiger theoretischen Anschauungen im positiven oder negativen Sinne zu liefern versprochen.

Eine Klärung dieser Fragen liefse sich a priori am besten aus Bestimmungen der endgültigen Gruppierung der Elemente bei doppelten Umsetzungen von Verbindungen analoger Struktur erwarten.

Es haben denn auch vor mir verschiedene Forscher experimentelles Material zur Klärung dieser Fragen geliefert. Eine Reihe wertvoller Beobachtungen und Schlussfolgerungen verdanken wir zwei russischen Chemikern. Zunächst wäre hinzuweisen auf die sorgfältige und höchst anregende Arbeit von Prof. GUSTAVSON, die unter dem Titel: „Beobachtungen über den Reaktionsverlauf doppelter Umsetzungen bei Abwesenheit von Wasser“ erschienen ist.¹

Als Versuchsobjekte wählte der Autor eine Reihe wasserfreier Halogenverbindungen anorganischen Ursprungs, deren Reaktionsprodukte eine vollständige Trennung voneinander und mithin eine genaue quantitative Bestimmung der Umsetzungsprodukte ermöglichen.

Ohne den Einfluss der Atomgewichte auf den Reaktionsverlauf speziell zu berücksichtigen, obgleich die Regel, die diesen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zum Ausdruck bringt, von mir bereits viel früher aufgestellt worden war, kommt GUSTAVSON nichtsdestoweniger zur Schlussfolgerung:² Je größer das Atomgewicht eines Elements (B, Si, Ti, As, Sn) ist, desto mehr Cl wird aus den Chlorverbindungen jener Elemente durch Br (z. B. bei Einwirkung von CBr_4) verdrängt und umgekehrt.

Dieser Satz deckt sich vollständig mit meiner früher aufgestellten Regel, wonach Elemente mit hohem Atomgewicht vorwiegend mit Elementen von hohem Atomgewicht zu Verbindungen zusammen treten, Elemente von niederem Atomgewicht vorwiegend mit solchen von niederem Atomgewicht. Der Umstand jedoch, daß die Elemente, mit denen GUSTAVSON seine Versuche anstellte, verschiedenen chemischen Gruppen angehören, mithin in ihrem spezifisch chemischen Verhalten verschieden sind, läßt seine experimentellen Ergebnisse nichtausschließlich als Beweismaterial für obige Regel erscheinen und zwar jedesmal, wenn nämlich der Einfluss der rein chemischen Eigenschaften der vorherrschende ist.

Die andere wichtige und interessante Untersuchung der Frage über den Einfluss der Atomgewichte auf den Reaktionsverlauf stellte gleichfalls ein russischer Chemiker, Prof. POTYLIZYN drei Jahre nach GUSTAVSON an.

Obgleich POTYLIZYN nicht die doppelte Umsetzung zweier Verbindungen zum Gegenstande seiner Experimente machte, sondern

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1873.

² Journ. russ. phys.-chem. Ges. 5, 382.

die Verdrängung eines Halogens durch das andere aus einer Verbindung,¹ so sind die erhaltenen Resultate und die daraus gezogenen Schlüsse in ihrem ganzen Umfang zur Klärung der mich beschäftigenden Aufgabe zu verwerten.

Folgendes Gesetz stellt der Autor über den Ersatz von Chlor durch Brom für Temperaturen um 400° auf: in analogen Gruppen von Elementen (d. h. also bei Elementen mit gleicher Valenz) wächst mit steigendem Atomgewicht der Prozentanteil der neugebildeten Bromverbindung in dem Maße, daß der Quotient $\frac{P}{B} \frac{(\text{Atomgewicht})}{(\% \text{ der Umsetzung})}$ = Konst. In der ersten Gruppe der Metalle des periodischen Systems der Elemente ist dieser Quotient 3.15; für die folgenden Gruppen gilt das gleiche Gesetz nur hat B einen kleineren Wert und ist der Quotient daher größer; weiter ergab sich, daß mit steigender Valenz der Atome trotz wachsenden Atomgewichts der Prozentanteil der neugebildeten Bromverbindung abnimmt, so daß also obiges Verhältnis $\left(\frac{P}{B}\right)$ größer wird. Auch diese Ergebnisse bestätigen die von mir aufgestellte Regel, daß die Elemente das Bestreben haben, möglichst mit Elementen von nahestehenden Atomgewichten sich zu vereinigen und zwar um so mehr, als ich damals auch den Schluß zog, daß die Verdrängung eines aktiven Elements wie das Chlor aus seinen Verbindungen durch das weniger aktive Brom durch das Bestreben der Elemente von höherem Atomgewicht, mit Elementen von höherem Atomgewicht Verbindungen einzugehen, gefördert wird. Auf das gleiche Bestreben weist auch die zweite, von POTYLIZYN hervorgehobene Tatsache hin, daß in den Gruppen der Elemente mit steigender Valenz B (der Prozentanteil der Umsetzung) sinkt.

Beachtet man, daß in den horizontalen Reihen des Periodischen Systems bei steigender Wertigkeit der Elemente die mit dem Halogen sich verbindende Atommasse sinkt, da ja das Äquivalentgewicht $\frac{P (\text{Atomgewicht})}{n (\text{Wertigkeit})}$ sinkt, so wird man verstehen, warum das Bestreben jener, sich mit Elementen von höherem Atomgewicht (Br) zu verbinden, nachläßt, und umgekehrt das Bestreben, sich mit Elementen von niedrigem Atomgewicht zu verbinden, anwächst. Da aber im Nenner immer das Atomgewicht steht, so bleibt doch bei

¹ Versuche über die gegenseitige Verdrängung der Halogene durcheinander. *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 8 (1876), 193—210.

Elementen von analogen Eigenschaften das Bestreben bestehen, sich mit der gröfseren Masse (Brom) zu vereinigen. Ich glaube daher, dafs die Resultate beider Forscher über den Einfluss des Atomgewichtes auf den Reaktionsverlauf im allgemeinen mit meiner Regel übereinstimmen, obgleich die Herren ein solches Ziel nicht direkt beabsichtigten.

Meine Anschauungen über den Einfluss der Atomgewichte und der Äquivalente auf das Vereinigungsbestreben der Elemente miteinander, habe ich schon vor langer Zeit veröffentlicht (in den Jahren 1859 und 1865). Seitdem habe ich keine Veranlassung gehabt dieselben aufzugeben, um so mehr als in den Arbeiten von GUSTAVSON und POTYLIZYN eine weitere Stütze für dieselben gesehen werden mufs. Aber ich bin nachträglich bestrebt gewesen, weiteres experimentelles Beweismaterial zur Bekräftigung der Richtigkeit meiner Regel zu liefern.

Zu diesem Zweck habe ich die Bildungswärme der typischen Monoxyde der Alkalimetalle des Li, Na, K, Rb und Cs bestimmt. Mir schien diese Gruppe ganz besonders geeignet zu besagtem Zweck, weil die einzelnen Glieder derselben einander in ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit und in vielen chemischen und physikalischen Eigenschaften so auferordentlich ähnlich sind.

Voraussetzend, dafs auch die Bildungswärmen der Verbindungen in ähnlicher Richtung verlaufen werden, je gleicher die Atomgewichte ebenso wie das Bestreben der Elemente zur Bildung von Verbindungen mit möglichst gleichen Massen, natürlich bei gleichen chemischen Bedingungen, nahm ich an, dafs dem kleinen Äquivalentgewicht des Sauerstoffs -8 , in Beziehung zu den Atomgewichten der einander ähnlichen Alkalimetalle die grösste Verbindungsenergie zum Li $\left(\text{Massenverhältnis } \frac{7}{8} \text{ oder } \frac{7.2}{16} \right)$ zukommen und mit ihm die grösste Verbindungswärme entwickeln würde, welche dann bis zum Cs im Verhältnis des steigenden Atomgewichtes fallen mufs, während bei einer Reaktion zwischen Alkalimetall und Jod die Reaktionswärme und das Vereinigungsbestreben in umgekehrter Richtung für Jod verlaufen wird. Die experimentelle Bestimmung der Bildungswärmen der Alkalimonoxyde bestätigte dann auch meine Voraussetzungen.

Die bei der Oxydation des Lithiums frei werdende Wärmemenge ist bedeutend gröfser als für die anderen Alkalimetalle, das Cäsium nicht ausgenommen, ebenso auch die Beständigkeit des Lithium-

oxyds gegenüber der reduzierenden Einwirkung von Kohle und Wasserstoff. Im Grunde genommen sprechen auch die großen Bildungswärmen von Magnesium- und Aluminiumoxyd für die von mir aufgestellte Regel. Alle diese Umstände bewogen mich, Experimentaluntersuchungen weiter auszudehnen, die zur Klärung einer mich so lange beschäftigenden Frage führen konnten. Am geeignetsten zum Nachweis des Einflusses, den die Atomgewichte auf den Reaktionsverlauf haben, sind natürlich die Umsetzungen von Salzen nahestehender Elemente. Deswegen wählte ich zu meinen Versuchen die Halogensalze der Alkalimetalle. Da sich aber in wässriger Lösung derartige doppelte Umsetzungen nicht beobachten lassen, so mußte von einem Lösungsmittel abgesehen werden und wurden die Salze im geschmolzenen Zustande untersucht. Um die Zusammensetzung der erhaltenen Schmelze zu erkennen, gibt es nur ein Verfahren, das schon von anderen Forschern mit Erfolg angewandt war. Man bestimmt nämlich zunächst die Lösungswärmen der beiden das Gemisch bildenden Salzpaare einzeln, und hierauf bei gleicher Temperatur und gleichen äußeren Bedingungen die Lösungswärme der Schmelze, z. B. $AB + A'B'$ und $AB' + A'B$ oder um ein konkretes Beispiel anzuführen $\text{NaCl} + \text{KJ}$ und $\text{NaJ} + \text{KCl}$. Kennt man die Lösungswärmen der einzelnen Salzgemische, so müßte aus der beobachteten Lösungswärme der Schmelze sich die Menge des einen und anderen Systems der betreffenden umgesetzten Salze nach dem Schmelzprozesse schließlich berechnen lassen, und also auch der Grad der Umsetzung ergeben.

Dieses Verfahren führt in praxi im allgemeinen zu entsprechenden Resultaten, wenn die beim Schmelzen eventuell vor sich gehenden Nebenreaktionen beobachtet werden. Um dieses klarzustellen, gehe ich zur Beschreibung der angewandten Methode über.

Das angewandte Verfahren.

Bei der Bestimmung der Lösungswärmen geschmolzener Salzpaare und der hieraus zu berechnenden Umsetzungsvorgänge beim Schmelzprozesse muß man in erster Linie beachten, daß auch Nebenreaktionen vor sich gehen können, welche die Lösungswärmen so stark beeinflussen, daß die erlangten experimentellen Daten zu falschen Schlüssen führen würden. Zunächst wäre es denkbar, daß das Schmelzen eines reinen Salzes eine Änderung seiner Molekularstruktur veranlaßt und dadurch die Lösungswärme beeinflusst, wie

es BERTHELOT einst vermutete. Aber schon OSTWALD bewies, daß die Lösungswärmen von geschmolzenem und nicht geschmolzenem Kochsalz (NaCl) dieselbe ist. Wir haben dieses Experiment wiederholt und weiter ausgedehnt, indem wir die Lösungswärmen eines Gemisches von $\text{NaCl} + \text{KCl}$ aus vorher einzeln geschmolzenen Salzen und dann aus solchen bloß unkristallisierten und gut getrockneten Salzen bestimmten. Wir beobachteten dabei nicht den geringsten Unterschied.

Mithin fällt der erste Einwand gegen die Methode, die schon früher von OSTWALD und CHRUSCHTSCHOFF benutzt worden ist, fort. Es bliebe also als Hauptbedenken noch die Möglichkeit der Bildung von Doppelsalzen, eine Eventualität, die in einigen Fällen tatsächlich eintritt, während ihr Ausbleiben in anderen Fällen nicht immer experimentell nachgewiesen werden kann. In Rücksicht darauf wählte ich zu meinen Versuchen auch gerade solche Kombinationen von Halogen-Alkalien, von denen nicht nur keine Doppelsalze bekannt sind, sondern eine solche Verbindung am wenigsten wahrscheinlich ist. Zugleich weisen diese Salze den Vorzug auf, daß sie die einfachsten Verbindungen zweier einatomiger (d. h. monovalenter im Verhältnis zueinander) Elemente sind. Daraus folgt, daß eine Umsetzung zwischen ihnen nur in einer Form geschehen kann. Nichtsdestoweniger tritt auch bei Systemen dieser Salzpaare beim Schmelzen ein eigenartiger Molekularzustand auf, der allerdings, wie es scheint, häufig mit der Zeit ganz verschwindet. Um dieses Verhalten klarzulegen, erhitzte OSTWALD Salzpaare, wie NaCl und KCl mit gleichem Säurebestandteil, zwischen denen eine Umsetzung ausgeschlossen ist, bis zum Schmelzen und verglich die Lösungswärmen der Schmelze mit der Lösungswärme des ungeschmolzenen Salzgemisches. Die von OSTWALD erhaltenen Resultate sind äußerst interessant, da sie die Veränderungen denen ein fester Körper (beim Schmelzen) unterworfen ist, beleuchten. So zeigte die Schmelze eines äquivalenten Gemisches von $\text{NaCl} + \text{KCl}$ nach schnellem Abkühlen eine sehr kleine Lösungswärme -3.62 C., also um 40% weniger im Verhältnis zum Salzgemisch -5.97 , eine Stunde darauf in fein verriebenem Zustande dagegen schon -4.7 und nicht zerkleinerte Stücke, die 1 bis 2 Monate gelegen, gaben denselben Wert wie das ursprüngliche Gemisch -5.97 Cal. Eine Schmelze von $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} + \text{NaCl}$ gab eine geringere Abweichung von der Wärmetönung des mechanischen Salzgemisches. Nachdem sie sieben Monate

gelegen, waren die Werte gleich; eine Schmelze von $\frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2} + \text{KCl}$ dagegen gab auch gleich nach dem Erstarren dieselbe Wärmetönung, wie das Salzgemisch. Wir haben diese so wichtigen Versuche von OSTWALD mit den Alkalihalogenen nachgeprüft, wobei wir die Gemische so wählten, daß die Salzpaare entweder dasselbe Metall oder dasselbe Halogen aufwiesen.

Die von uns erlangten Resultate bei Salzpaaren wie $\text{NaCl} + \text{KCl}$ und $\text{KCl} + \text{KJ}$, zwischen denen Umsetzungsvorgänge beim Schmelzen ausgeschlossen sind, weichen nur ganz unbedeutend von den OSTWALDSchen ab. Außer dem Einfluß der Zeit und dem Grade der Zerkleinerung auf die Wärmetönung haben wir auch den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der molekularen Umsetzungsvorgänge experimentell zu bestimmen gesucht. Der Einfluß aller dieser Faktoren ist aus nachstehenden Tabellen ersichtlich.

(S. Tabelle I u. II, S. 364.)

Tabelle I ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) ergibt, daß sogar die acht Monate lang bei Zimmertemperatur aufbewahrte Schmelze eine um 15 % vom Salzgemisch abweichende Lösungswärme zeigt. Wird die frisch-bereitete Schmelze aber gepulvert, so beträgt die Differenz nur 12 %.

Der Einfluß der Temperatur, bei der die Schmelze aufbewahrt wird, äußert sich in einer Beschleunigung der molekularen Umlagerung bis zu einer gewissen Temperatur und zwar bis 85 ° und 190 °, während ein weiteres Erhitzen auf 250 ° (Nr. 10, 11) die Rückwärtsumlagerung einleitet. Aus Versuch 13 folgt, daß durch langandauerndes Erhitzen auf 85 ° die Umlagerung im ersten Sinne zu einer vollständigen wird, da die Differenz von 30 cal. innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Die Zahlen der Tabelle II (Schmelzen aus $\text{KCl} + \text{KJ}$) führen zu denselben Schlusfolgerungen. Die Versuche Nr. 2—7 zeigen eine langsame molekulare Umlagerung, angefangen mit einer Beobachtungsdauer von drei Tagen bis zu acht Monaten. Die Abweichung vom Salzgemisch beträgt etwa 5 %. Nr. 9 zeigt eine rasche Annäherung an die Lösungswärme des Gemisches, (Abweichung 3.2 %) bei Temperaturen nicht über 85 ° und eine fortschreitende Umlagerung in umgekehrter Richtung bei 150 °.

Ohne die der Bestimmung der Lösungswärmen anhaftenden Mängel zu verkennen, da, wie die eben angeführten Versuche bestätigen, ein Unterschied in der Lösungswärme des Salz-

Tabelle I.

NaCl + KCl 1 g-Mol. (doppelt) in 230 g-Mol. Wasser.

Nr.	Lösungs- wärme	Zeit und Aufbewahrungstemperatur der Schmelze vor dem Versuche
1	5700	Salzgemisch nicht geschmolzen.
2	5020	Frisch bereitet und sehr fein zerrieben.
3	4820	1 Monat bei Zimmertemperatur.
4	4820	3½ Monat bei Zimmertemperatur.
5	4840	8 Monate bei Zimmertemperatur.
6	5055	8 Monate bei Zimmertemperatur und 3 Tage bei 85°.
7	5070	8 Monate bei Zimmertemperatur und 9 Tage bei 85°.
8	5175	8 Monate bei Zimmertemperatur u. 16 Tage bei 85°.
9	5395	12 Stunden bei 190°.
10	5285	12 Stunden bei 190° und 22 Stunden bei 250°.
11	5220	22 Stunden bei 250°.
12	5520	6 Tage bei 150° und 5 Tage bei 85°.
13	5670	10 Tage bei 85° und 2½ Monat bei 22—25°.

Tabelle II.

KCl + KJ 1 g-Mol. (doppelt) in 270 g-Mol. Wasser.

Nr.	Lösungs- wärme	Zeit und Aufbewahrungstemperatur der Schmelze vor dem Versuche
1	9635	Salzgemisch nicht geschmolzen.
2	9100	Frisch bereitet und sehr fein zerrieben.
3	8955	3 Tage bei Zimmertemperatur.
4	8995	10 Tage bei Zimmertemperatur.
5	9060	1½ Monat bei Zimmertemperatur.
6	9140	3½ Monat bei Zimmertemperatur.
7	9175	8 Monate bei Zimmertemperatur.
8	9290	8 Monate bei Zimmertemperatur und 3 Tage bei 85°.
9	9325	8 Monate bei Zimmertemperatur und 9 Tage bei 85°.
10	9110	3 Tage bei 85°.
11	8860	2 Tage bei 150°.
12	8775	6 Tage bei 150° und 5 Tage bei 85°.

Anmerkung. Die Schmelzflüsse wurden in zerkleinertem Zustande aufbewahrt. Die in Tabelle I Nr. 3—8 und Tabelle II Nr. 3—9 erwähnte Schmelzen waren nach Möglichkeit gleichmäßig zerkleinert.

gemisches resp. seiner Schmelze besteht, glaubte ich doch diese Methode für meine Zwecke, die Bestimmung der Hauptrichtung eines doppelten Umsatzes zweier Salzpaare, verwenden zu können, weil die angeführten Unterschiede gegenüber den Differenzen in den

Lösungswärmen solcher Salzpaare zurücktreten, wie ich sie zum Studium der Umsetzungsreaktionen gewählt habe. Dieses erhellt deutlich aus den folgenden Tabellen. Die OSTWALDSchen sowohl wie unsere Resultate über die Wärmetönung von Schmelzflüssen zeigen, daß frischbereitete Schmelzflüsse anfangs einen geringeren Aufwand von Wärme zu ihrer Desagregation beanspruchen, daß die Wärmetönung der Schmelzflüsse aber durch Liegen oder durch mäßiges Erwärmen allmählig sich den Werten der Wärmetönungen entsprechender mechanischer Salzgemische nähert und dabei den gleichen Molekularzustand entweder vollständig oder aber nur annähernd (selbst nach acht Monaten) erreicht. Einige Schmelzflüsse zeigen übrigens OSTWALDS Versuchen zufolge diese Erscheinungen nicht, sondern ergeben die gleichen Werte der Wärmetönung für das mechanische Salzgemisch und für die frischbereitete Schmelze, binden also ebensoviel Wärme, wie das mechanische Gemisch. Es fragt sich nun, worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist.

Zunächst wäre zu beachten, daß der geringere Aufwand an Lösungswärme direkt auf eine Lockerung des molekularen Zusammenhanges in den Schmelzflüssen hinweist; offenbar werden die molekularen Anziehungskräfte durch den Schmelzvorgang infolge der Verschiedenheit der einzelnen Moleküle vermindert. Schon dieser Umstand macht direkt die Bildung von Doppelsalzen unwahrscheinlich. Wie wäre denn der Zustand der Schmelze beschaffen? Mir scheint, daß für den Aufbau fester Körper, vor allen Dingen der Kristalle, als charakteristisch der Zusammentritt der Einzelmoleküle zu größeren Komplexen vorauszusetzen ist. Zu dieser Annahme neigt ja die Mehrzahl der Physiker und Chemiker. So würden also die Kochsalzmoleküle im festen Zustande nicht als NaCl , sondern als $n \text{ NaCl}$ zu betrachten sein, wo n nicht unter 2 wäre.

Dies berechtigt uns zur Annahme, daß beim Schmelzen eines Gemisches zweier Salze, zwischen denen ein doppelter Umsatz ausgeschlossen ist, wie z. B. zwischen $\text{NaCl} + \text{KCl}$ oder $\text{KCl} + \text{KJ}$ beim Erstarren und Kristallisieren zunächst quasi gemischte Molekülkomplexe (neuerdings als feste Lösungen bezeichnet) entstehen, die aber infolge der Verschiedenheit ihrer Molekularvolumina einen geringeren Zusammenhalt aufweisen (sie bilden sich wahrscheinlich mit geringerer Wärmeausscheidung) und daher allmählich umlagern in beständigere und festere gleichartige Molekülaggregate: beispielsweise würde aus



entstehen.

Mag nun diese Erklärungsweise zutreffen oder nicht, man muß einen derartigen Vorgang als möglich in Betracht ziehen, wenn man auf Grund der Bestimmung von Lösungswärmen Einblick in die Verteilung der Elemente bei ihrem Zusammentritt zu Verbindungen gewinnen will. Für Salzpaare, zwischen denen beim Schmelzen Umsätze ausgeschlossen sind, ist ein bestimmter Grenzwert, bis zu dem Strukturänderungen der Molekularkomplexe möglich erscheinen, vorhanden, der erreicht ist, wenn die Lösungswärme des Schmelzflusses gleich der Lösungswärme des mechanischen Salzgemisches wird, bei Salzpaaren dagegen, zwischen denen der Schmelzprozeß zu doppelten Umsätzen führt, die also gerade das Beobachtungsmaterial für unsere Untersuchungen bilden, fehlt dieser Grenzwert. Wir mußten daher den Zustand in einem Schmelzfluß zweier Salzpaare als endgültigen ansehen, sobald zwei Bestimmungen der Lösungswärme der Schmelze, die zeitlich möglichst auseinander lagen, übereinstimmende Werte ergaben. Wir stellten daher die Versuche so an, daß die bereiteten Schmelzflüsse aufbewahrt und in gewissen Intervallen ihre Lösungswärmen experimentell bestimmt wurden. Natürlich konnten diese Intervalle nicht beliebig groß gewählt werden, da das Ansammeln der experimentellen Daten für die vorliegende Arbeit sich über einen Zeitraum von über zwei Jahren ausgedehnt hat, so daß ich mich entschlossen habe, die Folgerungen, die sich jetzt schon ziehen lassen und einiges Interesse beanspruchen dürften, zu veröffentlichen. An der Hand dieses Materials läßt sich auch weiter über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit meiner ursprünglichen Auffassung urteilen, die die Anordnung der Elemente zu Verbindungen, von der Bildung der größtmöglichen Summen der Produkte der Atomgewichte abhängig sein läßt.

Die Bestimmungen wurden in einem Platinkalorimeter von $\frac{1}{2}$ l Fassungsraum ausgeführt. Wenn die resultierenden Lösungen auch nicht alle untereinander dieselbe Konzentration aufweisen konnten, so waren doch die auf eine Vergleichsbestimmung bezüglichen, d. h. also die Lösung des Schmelzflusses und der beiden zugehörigen entgegengesetzten mechanischen Salzgemische, in Wasser von der gleichen Konzentration. Sie ergaben daher vollständig vergleichbare Resultate. Natürlich wurde auch auf die Reinigung der angewandten Salze die größte Sorgfalt verwandt. Geschmolzen wurden die Gemische in Glaszylindern in einem Strom trockenen Stickstoffs. Die

größte Schwierigkeit veranlasste die Notwendigkeit, jegliche Feuchtigkeit beim Zerkleinern und Abwägen der bereiteten Schmelzflüsse fernzuhalten, die besonders bei so hygroskopischen Salzen, wie die angewandten NaJ, LiCl und LiJ leicht zu vorzeitigen Hydratisierungsprozessen führen konnte. Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, benutzten wir einen eigens dazu hergestellten Glastrockenschrank, in dem außer verschiedenen wasseranziehenden Substanzen eine Wage nebst Gewichtssatz aufgestellt war und die zur Zerkleinerung der Schmelzflüsse erforderlichen Geräte. Um nun diese Manipulationen im Trockenraum vornehmen zu können, befanden sich in der einen Seitenwand zwei mit ihren Ansatzrändern dicht anbefestigte Gummistulpenhandschuhe, in die der Arbeitende von außen her seine Hände stecken konnte, um die erforderlichen Manipulationen im Schrank vorzunehmen. Die Salzgemische und Schmelzflüsse wurden noch in besonderen Exsikkatoren in diesem Trockenschrank aufbewahrt, um zu verhindern, daß sie während des Einbringens frischen Materials etwa eindringende Feuchtigkeit aufnehmen könnten.

Dank diesen Vorkehrungen wurde das angestrebte Ziel tatsächlich erreicht, es gelang, vorzeitige Hydratisierungsprozesse vollständig zu verhindern und die Analyse der erwähnten, stark hygroskopischen Salzpaare, wie LiCl und LiJ, die in dem Trockenschrank zerkleinert wurden, gab mit der Theorie nahe übereinstimmende Zahlen.

Die Bestimmungen der Lösungswärmen der untersuchten Salzpaare sowohl als mechanischer Gemische, wie auch als zerkleinerter Schmelzflüsse finden sich in den nachstehenden sechs Tabellen, wobei jede Tabelle eine der möglichen sechs Kombinationen umfaßt. Damit ist das Verhalten aller zwischen den vier Alkalimetallen Li, Na, K, Cs und den zwei Halogenen Cl und J möglichen Kombinationen experimentell durchgeprüft.

Tabelle III.

Li, Na, Cl, J 1 g Mol. in 230 g Mol. Wasser.

Lösungswärme des mech. Gemisches LiCl + NaJ	+10200 cal.
Lösungswärme des mechanischen Gemisches LiJ + NaCl	+13435
Lösungswärme der frisch bereiteten Schmelze	+10605
Lösungswärme der Schmelze nach 4 Monaten	+10630
Lösungswärme der Schmelze nach 8 Monaten	+10395
Die letzte Zahl gibt: 6 % (LiJ + NaCl).	

Tabelle IV.

Li, K, Cl, J 1 g Mol. in 180 g Mol. Wasser.

Lösungswärme des mechanischen Gemisches LiCl + KJ	+3555 cal.
Lösungswärme des mechanischen Gemisches LiJ + KCl	+10325
Lösungswärme der frisch bereiteten Schmelze	+3350
Lösungswärme der Schmelze nach 4 Monaten	+3615
Lösungswärme der Schmelze nach 8 Monaten	+3380

Die letzte Zahl gibt: 1 % (LiJ + KCl).

Tabelle V.

Li, Cs, Cl, J 1 g Mol. in 340 g Mol. Wasser.

Lösungswärme des mechanischen Gemisches LiCl + CsJ	+185 cal.
Lösungswärme des mechanischen Gemisches LiJ + CsCl	+10330
Lösungswärme der Schmelze 4 Monate nach d. Herstellung	+380
Lösungswärme der Schmelze 8 Monate nach d. Herstellung	+290

Die letzte Zahl gibt: 1 % (LiJ + CsCl).

Tabelle VI.

Na, K, Cl, J 1 g Mol. in 150 g Mol. Wasser.

Lösungswärme des mechanischen Gemisches NaCl + KJ	-6180 cal.
Lösungswärme des mechanischen Gemisches NaJ + KCl	-2630
Lösungswärme der frisch bereiteten Schmelze	-5580
Lösungswärme der Schmelze 1 Monat nach d. Herstellung	-5440
Lösungswärme der Schmelze 4 Monate nach d. Herstellung	-5320
Lösungswärme der Schmelze 8 Monate nach d. Herstellung	-5390

Die letzte Zahl gibt: 22 % (NaJ + KCl).

Tabelle VII.

Na, Cs, Cl, J 1 g Mol. in 340 g Mol. Wasser.

Lösungswärme des mechanischen Gemisches NaCl + CsJ	-9455 cal.
Lösungswärme des mechanischen Gemisches NaJ + CsCl	-2770
Lösungswärme der Schmelze 4 Monate nach d. Herstellung	-9140
Lösungswärme der Schmelze 8 Monate nach d. Herstellung	-9190

Die letzte Zahl gibt: 4 % (NaJ + CsCl).

Tabelle VIII.

K, Cs, Cl, J 1 g gelöst in 460 g Mol. Wasser.

Lösungswärme des mechanischen Gemisches KCl + CsJ	-12780 cal.
Lösungswärme des mechanischen Gemisches KJ + CsCl	-9750
Lösungswärme der Schmelze 4 Monate nach d. Herstellung	-12005
Lösungswärme der Schmelze 8 Monate nach d. Herstellung	-12195

Die letzte Zahl gibt: 19 % (KJ + CsCl).

Die in obigen Tabellen aufgeführten Zahlenwerte stellen das Mittel aus zwei meistens sehr nahe übereinstimmenden Bestimmungen vor. Die ersten zwei Zeilen in jeder Tabelle enthalten die Lösungswärmen der zwei einander entgegengesetzten Systeme in Form ihrer mechanischen Gemische, die weiteren Zeilen geben dann die Lösungswärmen der Schmelzflüsse mit prozentischer Angabe des Systems an, in welchem Jod mit dem Metall von geringerem Atomgewicht zu einem Salz zusammengetreten. Der Prozentgehalt hierbei ist berechnet auf Grund der experimentell gefundenen Lösungswärmen der Schmelzflüsse von längster Aufbewahrungsdauer. Bei eingehender Betrachtung der Tabellen fällt zunächst in die Augen, daß die Halogene, Chlor und Jod jedes überwiegend mit dem ihm hinsichtlich des Atomgewichtes nächststehenden Element zu Verbindungen zusammentreten, so daß mit zunehmender Differenz in den Atomgewichten der anwesenden Metalle die Jodverbindung des leichteren Metalles entsprechend abnimmt; so sind z. B. in dem System Lithium-Natrium 6 % des gesamten Jods an Lithium gebunden, im System Lithium-Caesium nur noch 1 % an Lithium; ferner sind im System Natrium-Kalium 22 % Jod mit Natrium vereinigt, im System Natrium-Cäsium mit dem Natrium nur noch 4 %. In beiden letzten Fällen ist der Prozentanteil der vorhandenen NaJ-Verbindung größer als im System Li-Cs die LiJ-Verbindung, was sich auch erwarten liefs. Ebenso ist der Prozentanteil an KJ im System K.Cs größer (19 %) als im System Na-Li.

Man kann die angeführten Zahlenwerte, die aus der Lösungswärme der Schmelzflüsse abgeleitet sind, natürlich nicht als absolut richtig ansehen. Sie geben über die Verteilung der Elemente untereinander vielleicht nur angenähert Auskunft, da wir ja sahen, daß die Lösungswärmen der Schmelzflüsse aufer von den entstandenen Salzen auch durch die verschiedenartigen Molekular-Umlagerungen beeinflusst werden. Aber wie man aus den Versuchen sieht, sind

diese Abweichungen im Vergleich zu den Werten der spezifischen Lösungswärmen der entstandenen Salze unbedeutend. Und wenn es möglich wäre, die kalorischen Werte dieser Nebenreaktionen festzustellen und rechnerisch einzuführen, so würden diese Korrekturen an dem Gesamtbilde der Verteilung der Elemente untereinander wohl kaum etwas ändern, die prozentischen Anteile in der Verteilung würden dieselben bleiben. Daher glaube ich wohl den Schluss ziehen zu können, daß die mit den sechs Salzpaaren angestellten Experimente ausnahmslos das allgemeine Bestreben der Elemente von hohem Atomgewicht vorwiegend mit solchen von hohem Atomgewicht und der leichten Elemente vorwiegend mit Elementen von kleinem Atomgewicht zu Verbindungen zusammenzutreten, bestätigen.

Tabelle IX.

	<i>D</i>	$\frac{M.Cl + M_1.J}{M.J + M_1.Cl}$	%
Salze: Li und Na	+4.0	1.8	94
Salze: Li und K	+7.1	2.3	99
Salze: Li und Cs	+10.7	3.0	99
Salze: Na und K	+3.1	1.3	78
Salze: Na und Cs	+6.7	2.3	96
Salze: K und Cs	+3.5	1.9	81

Abgesehen von den Resultaten unserer Versuche über die Lösungswärmen erweist es sich, daß auch die Bildungswärme der obigen Salzpaare bei derselben Verteilung der Elemente untereinander in Summa eine größere ist, als wenn die Elemente sich in anderem Verhältnisse miteinander verbinden würden. Diese Tatsache ist aus Tabelle IX leicht ersichtlich. Unter „*D*“ sind die Differenzen der Bildungswärmen zweier entgegengesetzter Salzpaare (in großen Kalorien) angeführt, speziell zwischen dem System, wo Chlor mit dem Element von kleinstem Atomgewicht, Jod mit dem Element von größtem Atomgewicht verbunden ist. Die Tabelle zeigt, daß diese Differenz in allen Fällen einen positiven Wert ergibt, mit anderen Worten ist die Bildungswärme in allen den Fällen größer, wo die Atommassen mit möglichst nahestehenden Atommassen zu Verbindungen zusammentreten.

Um das Vergleichen der in bezug auf die Lösungswärmen erhaltenen Resultate mit den Bildungswärmen der Verbindungen noch

anschaulicher zu machen, ist auch der Gehalt des Systems an Chlor-metall mit kleinerem Atomgewicht angeführt (diese Zahlen bilden die Ergänzung der in den vorhergehenden Tabellen angeführten Prozentgehalte bis zu 100 %). Der Mittelwert beider Zahlenreihen gibt das Verhältnis der Summe der Produkte aus den Atomgewichten der Elemente mit hohem Atomgewicht, wenn sie mit Elementen von hohem Atomgewicht verbunden sind, zu der Summe der Produkte des entgegengesetzten Systems an. Wenn man alle drei Reihen miteinander vergleicht, so ergibt sich, daß sie alle in gleicher Richtung eine Zu- oder Abnahme aufweisen, und daß der Anteil in der mittleren Reihe desto größer wird, je mehr von dem gesamten Chlor an das metallische Element mit kleinstem Atomgewicht gebunden ist.

St. Petersburg, Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1904.

Die Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- und Molekularräume und Gedanken über die Systematik der Elemente.

Von

J. TRAUBE.

In früheren Mitteilungen¹ habe ich hingewiesen auf die Mängel des periodischen Systemes, dessen Bedeutung, wie mir scheint, zu allen Zeiten überschätzt worden ist. Mag man sich auch bemühen, gewisse Einwände, wie beispielsweise in bezug auf die Stellung von Argon und Tellur durch mehr oder weniger berechtigte Hypothesen zu entkräften, so wird eine Systematik, die auf einem so einseitigen Prinzip aufgebaut ist, wie diejenige von NEWLANDS, MENDELEJEFF und LOTHAR MEYER doch schliesslich an dem Umstande scheitern müssen, dass einem Elemente ein fester starrer Platz angewiesen wird unbekümmert um die Tatsache, dass ein Element, je nachdem man seine Eigenschaften im elementarem Zustande in Betracht zieht, oder im Zustande seiner verschiedenen Klassen von Verbindungen, häufig an ganz verschiedene Plätze im Systeme einzuordnen sein würde.

Meine Untersuchungen über die Räume der Atome und Moleküle² hatten mich nun zu dem Ergebnisse geführt, dass die

¹ Vergl. J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* 8 (1895), 77 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 (1894), 3178 ferner J. TRAUBE, Über den Raum der Atome. F. W. AHRENS, Sammlung chem. u. techn. Vortr. 1899 und meinen neuen Grundriss d. physik. Chemie, Stuttgart 1899, S. 49. Siehe auch die vortreffliche Kritik des periodischen Systems der Elemente. A. DITTE, *Introduction à l'étude des métaux*, Paris 1902.

² Vergl. Über den Raum der Atome l. c. und namentlich BOLTZMANN-Festschrift 1904, S. 429, sowie meinen Grundriss der physik. Chemie l. c.

gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den Atomräumen mindestens so zahlreich seien wie die Beziehungen zwischen den Atomgewichten, und da Raum und Masse die fundamentalsten Konstanten der Atome sind, so hatte ich angeregt, eine Systematik der Elemente aufzubauen auf dem Satze:

Die Eigenschaften der Elemente sind in erster Linie Funktionen von Atomgewicht und Atomvolumen.

Ich hatte hierbei hingewiesen auf den Umstand, daß das Atomvolumen eines Elementes keineswegs eine Konstante ist. Dasselbe ändert sich oft sehr erheblich beim Übergange des Elementes aus dem elementaren Zustande in den Zustand einer Verbindung, und wiederum ebenso beim Übergange einer Verbindungsklasse in eine andere, ja es ändert sich sogar mehr oder weniger von Verbindung zu Verbindung, aber diese Volumänderungen stehen mit den sonstigen Änderungen der allgemeinsten Eigenschaften in engstem Zusammenhange.

Das Metall Silber ist ähnlich dem Golde, aber durchaus unähnlich dem Natrium. Dementsprechend ist auch das Atomvolumen des Silbers gleich demjenigen des Goldes, aber keineswegs gleich demjenigen des Natriums. Dahingegen sind Natrium- und Silberverbindungen vielfach isomorph, und dementsprechend nehmen auch Silber und Natrium in den Verbindungen den gleichen Raum ein. Die gleichen Betrachtungen gelten für Kalium und Thallium und zahlreiche andere Elemente.

Diese Umstände führten mich dazu, gewisse Gedanken über eine zukünftige Systematik der Elemente auszusprechen, die ich in meinem soeben erschienenen Grundriß der physikalischen Chemie etwas weiter ausgeführt habe, soweit dieses bei unseren gegenwärtigen Kenntnissen auf dem leider allzusehr vernachlässigten Volumgebiete zurzeit möglich erscheint.

Meine neueren Arbeiten auf jenem Gebiete haben mich indessen zu dem Ergebnisse geführt, daß ich damals, als ich Atomgewicht und Atomvolumen hinsichtlich ihres Einflusses auf die allgemeinen Eigenschaften der Elemente als koordinierte Begriffe nebeneinander stellte, nicht weit genug gegangen bin.

Bei einer eingehenderen Untersuchung ergab sich, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen in erster Linie von dem Raume der Atome und Moleküle abhängig sind.

Das Atomgewicht beeinflusst die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe in weit geringerem Maße als der Atomraum.

Ich werde mich bemühen, in der vorliegenden Mitteilung den Beweis für die Berechtigung dieser Behauptung zu erbringen. Vorerst sei mir gestattet, unter Hinweis auf die kurze Zusammenfassung meiner Volumarbeiten in dem erwähnten Grundrisse, sowie in der BOLTZMANN-Festschrift daran zu erinnern, daß jene Arbeiten zu der Unterscheidung der folgenden drei Volumbegriffe geführt haben.

1. **Das Innenvolumen** der Atome, früher von mir auch wohl Kernvolumen genannt. Es ist der Raum, welcher von der Materie als solcher eingenommen wird. Sein Maß ist die Atomrefraktion $\frac{m}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$. Es ist kompressibel, namentlich bei Anwendung sehr großer Drucke (Affinitätsdrucke), aber mit der Temperatur nur sekundär veränderlich, insofern der Affinitätsdruck eine Temperaturfunktion ist.

2 **Das Aufsenvolumen** der Atome. Es ist der Raum, welcher von der Materie als solcher eingenommen wird, vermehrt um die Hülle von gebundenem Äther, in welche nach CLAUSIUS kein anderes Atom eindringt. Sein Maß ist die GröÙe b von VAN DER WAALS. Es ist gleichfalls mit der Temperatur nur sekundär insofern veränderlich, als mit derselben der Druck sich ändert (innerer Druck, Affinitätsdruck.) Vom Drucke wird es in weit höherem Maße beeinflusst als das Innenvolumen. Schon die Aufhebung des inneren Druckes bei der Vergasung bewirkt eine sehr erhebliche Vergrößerung dieses Aufsenvolumens. Das Fluidon geht über in ein Gas. Das Aufsenvolumen im flüssigen Zustande ist bei der kritischen Temperatur viermal so groß als das Innenvolumen.

3. **Das Covolumen**. Dasselbe ist der Raum für die fortschreitende Bewegung der Atome und Moleküle. Es ist der Raum für den freien Äther. Für dasselbe gelten in allen drei Aggregatzuständen die Gasgesetze in Form von VAN DER WAALS Zustandsgleichung.¹ Es ändert sich sowohl mit dem Drucke wie mit der Temperatur gemäß jenen Gesetzen. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist in allen drei Aggregatzuständen =

¹ J. TRAUBE, *Wied. Ann.* 61 (1897), 380 und *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 414.

$\frac{1}{273}$ pro 1° C. Bei der kritischen Temperatur ist das Covolumen zweimal so groß, wie das Aufsenvolumen der Atome.

Chemische Materie und Lichtäther. Wie bereits erwähnt wurde, bestehen multiple Beziehungen zwischen den Räumen, welche das materielle Atom, sowie der gebundene und freie Äther einnimmt. Diese einfachen Beziehungen der Atomräume und Ätherräume führen uns zu der Annahme, daß auch eine nahe Verwandtschaft zwischen dem Äther und der gewöhnlichen chemischen Materie besteht.¹

Die Verschiedenartigkeit der elementaren Materie und die Atomräume. Schon bei früheren Gelegenheiten habe ich darauf hingewiesen, wie überaus mannigfaltig und einfach die Zahlenbeziehungen zwischen den Atomräumen sind. Verwandte Elemente, wie Cl, Br, I, oder die Platinmetalle, oder Ag und Au, Bi und Te; Ce, La, Nd und Pr; Fe, Mn und Cr; Ni, Co und Cu etc. haben annähernd gleiche Atomvolumina. Andererseits zeigen sich einfache multiple Beziehungen bei den Alkali-Elementen.²

Indessen die Beziehungen gestalten sich noch weit einfacher, wenn wir erst imstande sind, die Atomvolumina für den Gaszustand zu berechnen. Wir dürfen nicht vergessen, daß jene Atomvolumina die Aufsenräume der Atome, oder die Größen b , vermehrt um die Covolumina, darstellen. Für beide Größen wurde aber von mir und später von VAN DER WAALS nachgewiesen, daß dieselben durch Druck komprimiert werden; im festen Zustande stehen jedoch die Elemente unter sehr bedeutenden inneren Drucken, und es zeigt sich nun, daß bei den Metallen und insbesondere bei verwandten Elementen die inneren Drucke $\frac{a}{v^2}$ mit abnehmendem Atomvolumen zunehmen, wie beispielsweise die folgende kleine Zusammenstellung lehrt:

¹ Ich möchte hier darauf hinweisen, daß die Anwendung von VAN DER WAALS Zustandsgleichung auf ein Gas von der Kleinheit der Ätherteilchen dazu führt, die bekannten Eigenschaften des Äthers vorauszusagen. Da die Gröfse a abnimmt mit abnehmender Gröfse der Atome, so muß die Anziehung zweier Ätherteilchen nahezu = 0 sein. Der Äther verhält sich daher wie ein Gas. Andererseits muß aber wegen der überaus minimalen Gröfse des Covolumens der innere Druck ganz ungeheuer groß sein, d. h. der Äther verhält sich auch wie ein fester starrer Körper.

² Vergl. meinen Grundriß, S. 57.

	Atomvol. in ccm.	Innerer Druck in Atm.
Pd	9.30	224 000
Pt	9.06	320 000
Ir	8.61	457 000
Os	8.51	486 000
Pb	18.20	50 800
Tl	17.22	54 600
Se _{kr}	16.83	35 500
S _{kr}	15.50	41 400

Hiernach ist anzunehmen, daß für verwandte Elemente im Gaszustande die Unterschiede der Atomräume vielfach entweder ganz oder nahezu verschwinden werden.

Volumen, Druck und Cohäsion (innerer Druck). Druck und Covolumen ($v-b$) stehen im umgekehrten Verhältnisse zueinander, und zwar in allen drei Aggregatzuständen. Die Cohäsion, deren Maß der innere Druck ist $\frac{a}{v^2}$, ist daher bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional dem Covolumen.

Volumen, Härte und Elastizität. In dieser Zeitsch. **34** (1903), 420 habe ich gezeigt, daß die Härtegrade sowie die Elastizitätsmodulen der Metalle den inneren Drucken völlig parallel gehen und somit in erster Linie Funktionen des Covolumens sind.

Volumen, Kompressibilität und Wärmeausdehnung. Daß diese Größen einfache Funktionen des Volumens sind, folgt schon aus ihrer Definition. Auf S. 425 l. c. habe ich darauf hingewiesen, daß der atomare Kompressionskoeffizient eines Metalles mit zunehmendem Covolumen wächst. Auch wurde daselbst gezeigt, daß die Wärmeausdehnung auch für den festen Zustand nur von der Größe des Covolumens abhängt.

Volumen, Weglänge und Diffusionsgeschwindigkeit. In Wied. Ann. **61** (1897), 391 und in dieser Zeitschrift **34** (1903), 425 wurden von mir die Weglängen flüssiger Verbindungen und fester Metalle berechnet nach der Gleichung $\sqrt[3]{v} - \sqrt[3]{b}$, wo $\sqrt[3]{v}$ den Durchmesser des gesamten Molekular- bzw. Atomvolumens und $\sqrt[3]{b}$ den Durchmesser der Aufsenvolumina der Atome bezeichnet. Es ergab sich, daß die so berechneten Weglängen der flüssigen Moleküle parallel

gingen den nach den Methoden der kinetischen Gastheorie berechneten Weglängen derselben Stoffe im gasförmigen Zustande; andererseits stimmten die Weglängen für die Metalle soweit mit den aus Diffusionsversuchen berechneten Weglängen überein, daß sich mit Hilfe von Gesamtvolumen und Aufsensvolumen die Diffusionskoeffizienten der Metalle sehr angenähert berechnen lassen.

Volumen und innere Reibung. Die innere Reibung von Flüssigkeiten und festen Stoffen gehörte bisher zu denjenigen Eigenschaften, welche man trotz vieler Bemühungen mit anderen Eigenschaften in keinen allgemeineren Zusammenhang bringen konnte. Unter diesen Umständen dürfte es von Interesse sein, daß nach meinen Feststellungen die innere Reibung der Metalle mit abnehmenden Covolumen (demnach mit wachsendem inneren Drucke) zunimmt.

WERIGIN, LEWKOJEFF und TAMMANN¹ bestimmten in Stahlgefäßen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken die Ausflugs- geschwindigkeit verschiedener Metalle beim Hindurchpressen durch enge Öffnungen. Sie fanden, daß bei den Metallen und Halbmetallen K, Na, Pb, Tl, Sn, (Bi), Cd, Zn, Sb bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die Ausflugs- geschwindigkeit und die Plastizität in der Richtung von links nach rechts abnimmt, und die innere Reibung demnach in derselben Reihenfolge zunimmt.

Die Covolumina sind aber für die betreffenden Metalle und Halbmetalle die folgenden:²

	$v-b$
K	2.77
Na	1.22
Pb	0.44
Tl	0.41
Sn	0.33
(Bi)	(0.23)
Cd	0.31
Zn	0.21
Sb	0.19.

Daß das wahrscheinlich mehratomige Halbmetall Bi sich nicht fügt, ist nach den Ergebnissen meiner früheren Arbeit l. c. nicht auffallend. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß auch die

¹ WERIGIN, LEWKOJEFF u. TAMMANN, *Drudes Ann. Phys.* [4] 10 (1903), 647.

² J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 414.

Reibungskonstante der Verbindungen in erster Linie vom Covolumen bzw. innerem Drucke abhängen.¹ Dasselbe gilt zweifellos auch für die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, die ja mit den Reibungskonstanten in enger Beziehung stehen.

Volumen und Schmelzpunkt. Dafs die Temperatur, bei welcher die Teilchen gegenseitig verschiebbar werden, in einfacher Beziehung stehen mufs zur Härte, zum inneren Drucke und ebenso zu der Volumgröfse $\frac{v}{v-b}$ und damit auch zum Ausdehnungskoeffizienten, habe ich schon früher² hervorgehoben.

Auch ist ja schon lange bekannt, dafs der Ausdehnungskoeffizient eines Metalles um so gröfser ist, je niedriger sein Schmelzpunkt ist.

Volumen und Verdampfungswärme. Nach VAN DER WAALS Gleichung soll die molekulare Verdampfungswärme beim Siedepunkte $= \int \frac{a}{v^2} dv = \frac{a}{v}$ sein, wo a die bekannte Cohäsionsgröfse und v das Molekularvolumen ist. Ich habe gezeigt,³ dafs diese Gleichung bei den einatomigen Metallen zutrifft.

Bei Verbindungen dagegen wird die molekulare Verdampfungswärme annähernd $= 2 \frac{a}{v}$, weil, wenn das Molekül mehratomig ist, infolge der mit dem Übergange vom Fluidon zum Gason verbundenen Volumvergrößerung durch Zurückschiebung des inneren Druckes eine Arbeit geleistet wird, welche $= \frac{a}{v}$, d. h. = dem halben Wert der Verdampfungswärme ist. Wird der Wert von $\frac{a}{v}$ in VAN DER WAALS Gleichung⁴ eingesetzt, so ergibt sich, dafs bei gleicher Temperatur die Verdampfungswärmen gleich sind $\frac{v}{v-b}$, d. h. = dem Verhältnisse von Gesamtvolumen zum Covolumen.

Volumen, Siedepunkt und kritische Temperatur. Nach DEPREEZ-TROUTONS Regel ist die molekulare Verdampfungswärme dem absoluten Siedepunkte proportional. Danach ist auch der Siedepunkt

¹ Ich behalte mir vor, hierüber demnächst weitere Mitteilungen zu machen.

² J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 421.

³ J. TRAUBE, *Drudes Ann. Phys.* **8** (1902), 298 und *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 423.

⁴ Vergl. meinen Grundrifs d. phys. Chemie **1** (1904), 114.

eine einfache Volumfunktion $= \frac{a}{v}$, und da nach der Regel von GULDBERG-GUYE der normale Siedepunkt in erster Annäherung eine übereinstimmende Temperatur ist, so gilt das Gleiche für die kritische Temperatur, wie dies übrigens schon aus VAN DER WAALS Theorie sich ergibt. Für die Elemente besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen dem absoluten Siedepunkte (oder der Verdampfungswärme) und dem Ausdehnungskoeffizienten.¹

Volumen und Oberflächenspannung. Nach einer Gleichung von STEFAN² ist die molekulare Oberflächenenergie $2 \gamma V_m^{2/3} =$ der molekularen Verdampfungswärme und damit wie diese eine einfache Volumfunktion.

Volumen und Lichtbrechung. Nach der Theorie von CLAUSIUS-MOSOTTI ist die LORENZ-LORENTZsche Refraktionskonstante $\frac{1}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ ein Maß des Innenvolumens (Kernvolumens) der Atome. Nach VAN DER WAALS Theorie ist aber das Aufsenvolumen (die Größe b) = dem vierfachen Innenvolumen. Es wurde von mir gezeigt,³ daß in der Tat meist $\frac{1}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{b}{4}$ ist, somit die Lichtbrechung eine einfache Funktion des Volumens darstellt.

Volumen und Dielektrizitätskonstante. Die Dielektrizitätskonstante ist für feste Stoffe, sowie auch einige Reihen flüssiger Verbindungen der Dichte proportional; für die meisten Flüssigkeiten machen sich indessen gewisse Absorptionen geltend, welche bestimmte Gruppen im Molekül in bezug auf die elektrische Energie ausüben. Ich habe festgestellt,⁴ daß bei allen nicht zu kompliziert zusammengesetzten derartigen Flüssigkeiten für jede absorbierende Gruppe (beisp. OH, CO, NO₂, etc.) der molekulare Absorptionsindex $\frac{m}{d} (D - 2.6 d)$ einen konstanten Wert hat. Es bedeutet m das Molekulargewicht, D die Dielektrizitätskonstante und d die Dichte.

Volumen und spezifische Wärme. Es ist kaum zu bezweifeln, daß auch die spezifische Wärme eine Volumenfunktion ist. Wird ein Mol eines Gases bei konstanten Volumen erwärmt, so ist be-

¹ J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 423.

² Vergl. obigen Grundriß, S. 151.

³ J. TRAUBE, *Drudes Ann. Phys.* [4] **5** (1901), 552 und mein Grundriß d. phys. Chemie, S. 132.

⁴ Vergl. meinen Grundriß der phys. Chemie, S. 137.

kanntlich derjenige Teil der zugeführten Wärme, welcher zur Erhöhung der lebendigen Kraft der Moleküle gebraucht wird, für alle Gase bei gleicher Erwärmung gleich groß. Derjenige Teil der spezifischen Wärme, welcher für Gase mit mehratomigen Molekülen innerhalb der Molekel verbraucht wird, dient wahrscheinlich nur dazu, um eine mechanische Arbeit zu leisten, in dem die Affinitätsdrucke zurückgedrängt werden um eine Volumdifferenz, welche der Ausdehnung der kontrahierten Atome (der Größen b) entspricht. Dieser Teil der spezifischen Wärme wächst daher einestheils mit der Anzahl der Atome in Molekül, andererseits hängt derselbe ab von der Größe der mechanischen Arbeit, also der Größe der Affinitäten und vor allem auch der Größen b . Dafs auch in bezug auf das Gesetz von DULONG und PETIT das Atomvolumen eine Rolle spielt, wurde bereits von RICHARZ¹ erkannt.

Volumen und Kristallform (Isomorphie). Dafs zwischen dem Volumen der Atome und Moleküle, sowie der Kristallform sehr enge Beziehungen bestehen, wurde schon lange vermutet. Es folgt dies schon aus dem Umstande, dafs bei isomorphen Stoffen alle die kleinen Unterschiede im Grade der Isomorphie sich beim Vergleiche der Volumina der Atome und Moleküle wiederfinden.² Von mehreren isomorphen Stoffen sind im allgemeinen diejenigen am meisten isomorph, deren Atom- bzw. Molekularvolumina am wenigsten verschieden sind. Ein System der Elemente, welche auf Grund der Volumenbeziehungen aufgestellt wird, fällt annähernd zusammen mit dem Systeme der Elemente auf Grund der Isomorphie.³

Volumen und Valenz. Wie ich früher hervorhob, ist ein jeder Valenzwechsel eines Elementes auch mit einem Volumenwechsel verbunden. Es scheint, dafs stets bei Zunahme der Valenz eines Atoms auch dessen Volumen zunimmt. So haben fünfwertiger Stickstoff und fünfwertiger Phosphor ein wesentlich größeres Volumen (Aufsenvolumen) als diese Elemente in ihren dreiwertigen Verbindungen.

Volumen und Affinität. Wie von mir zuerst⁴ festgestellt wurde, ist der Raum eines Atoms keine Konstante, sondern ändert

¹ RICHARZ, *Wied. Ann. Phys.* **48** (1893), 708; **67** (1899), 704.

² J. TRAUBE, *Raum der Atome*. F. W. AHRENS, *Sammlung chem. und techn. Vorträge* 1899, S. 15.

³ Vergl. meinen *Grundriß*, S. 44 u. 57.

⁴ Vergl. meinen *Grundriß*, S. 64 u. 284, auch BOLTZMANN-Festschrift, BARTH, Leipzig 1904. — RICHARDS ist später ohne Kenntnis meiner Arbeiten zu demselben Satze gelangt, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 172 u. 184.

sich von Stoff zu Stoff und ist um so kleiner, je größer die Affinität des betreffenden Atomes zu den Atomen ist, mit welchen es in unmittelbarer Verbindung steht. Die Kontraktion der Atome ist daher ein unmittelbares Maß der Affinität, und die chemische Energie ist gleich einem Produkte aus der Kontraktion und dem Affinitätsdrucke, dessen relative Größe der Kontraktion proportional gesetzt werden kann, sofern es sich um die Verbindungen ein und desselben Atoms mit verschiedenen anderen Atomen handelt. Es ist um so wichtiger, daß hier ein genaues Maß der Affinität in der Kontraktion der Atome gegeben ist, als nach den neuesten Feststellungen von TH. W. RICHARDS¹ die Änderung der freien Energie keineswegs immer als ein Maß der chemischen Verwandtschaft angesehen werden darf.

Die Feststellung der Kontraktionen bzw. Dilatationen beim Übergange eines Elementes in seine verschiedenen Verbindungen gibt uns daher ein Bild der verschiedensten chemischen und physikalischen Eigenschaften des betreffenden Elementes in seinen Verbindungen. So nimmt beispielsweise das Kohlenstoffatom in seinen Verbindungen stets ein wesentlich größeres Volumen ein, als im elementaren Zustande. Hiermit steht die größere Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen und zahlreiche andere Eigenschaften im engsten Zusammenhange. Schwefel hat demgegenüber im elementaren Zustande und in vielen organischen Verbindungen dasselbe Volumen, und die Metallatome erfahren vielfach bei der Salzbildung und Oxydation eine Kontraktion, die am größten ist bei den Metallen der Alkalien. Die Kontraktion des Kaliums wächst vom Jodid zum Bromid zum Chlorid und ebenso ist die Kontraktion des Chloratoms größer wie diejenige des Broms und diese wiederum größer wie diejenige des Jods. Sauerstoff hat in Verbindung mit Wasserstoff ein kleineres Volumen als in Verbindung mit Methyl und in Verbindung mit Methyl wiederum ein kleineres Volumen als in Verbindung mit Äthyl. Die Feststellung der Atomkontraktionen ist daher eine der wichtigsten Aufgabe der theoretischen Chemie. Leider ist die Bearbeitung des mechanochemischen Gebietes² nach dieser Richtung mit größeren Schwierigkeiten verknüpft als diejenige des thermochemischen Gebietes.

¹ TH. W. RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1902), 129.

² Vergl. das Kapitel: Mechanochemie in meinem Grundriß, S. 225.

Volumenänderung der Atome, Bildungswärme und Verbrennungswärme. Nachdem u. a. von mir¹ auf eine innige Beziehung zwischen Bildungswärme und Kontraktion der Atome hingewiesen worden war, hat TH. W. RICHARDS² zuerst an einer größeren Anzahl von Metallverbindungen den wichtigen Nachweis erbracht, daß die Kontraktion der Atome ein annäherndes Maß der Bildungswärme ist. Eine völlige Proportionalität kann ja nicht bestehen, da die Wärmetönung keineswegs in allen Fällen als ein Maß der chemischen Energie gelten kann. In meinem Grundrisse der Physikalischen Chemie habe ich auf Seite 282 und 283 darauf hingewiesen, daß zwischen Verbrennungswärme und Volumen die innigsten Beziehungen bestehen. Bei isomeren Verbindungen wird die Verbrennungswärme da am größten sein, wo die Atomkontraktionen und somit die Bildungswärmen am geringsten sind. Die Verbrennungswärme des Trimethylamins ist beispielsweise größer als diejenige des Propylamins, weil in letzterer Verbindung die Kontraktion des Stickstoffatoms infolge der größeren Affinität zu den benachbarten Atomen eine größere ist und daher die Trennung eines Stickstoffatoms von zwei Wasserstoffatomen und einer Propylgruppe eine größere Wärmemenge erfordert als von drei Methylgruppen.

Volumenänderung der Atome, elektromotorische Kraft, Zersetzungsspannung und Lösungstension. Nach THOMSONS Regel und der thermodynamischen Gleichung von HELMHOLTZ ist die elektrische Energie und somit auch elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes in erster Linie gleich der Wärmetönung der sich innerhalb des Elementes abspielenden chemischen Prozesse. Diese Wärmetönung ist aber nach obigem das Ergebnis der mechanischen Arbeiten, welche der Kontraktion der Atome entsprechen, und so kommen wir zu der wichtigen Folgerung, daß die elektrische Energie eines galvanischen Elementes,³ wie die Wärmetönung chemischer Prozesse hervorgeht aus der mechanischen Arbeit, welche der Volumenänderung der Atome entspricht. Im Hinblick auf diesen Satz scheint mir, wie ich bereits früher hervorgehoben habe, — daß meine Volumentheorie ein besseres Verständnis der elektrolytischen Vorgänge anbaut, als die Theorie

¹ J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* **3** (1892), 23.

² TH. W. RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 171 u. 547.

³ J. TRAUBE, *Raum der Atome*. F. W. AHRENS, *Sammlung chem. und techn. Vorträge*, S. 48 u. f.

der Elektronen, welche sich allerdings zweifellos auf anderen Gebieten der Elektrizitätslehre als sehr fruchtbar erwiesen hat. Es ist auch sehr bemerkenswert in Hinsicht auf das elektrolytische Gesetz von FARADAY, daß nach meinen früheren Feststellungen gleiche Äquivalente verschiedener Ionen bei der Lösung in Wasser die gleiche Kontraktion hervorbringen.

Die Zersetzungsspannung eines binären Elektrolyten kann nach BODLÄNDER¹ gleich der freien Bildungsenergie des festen Salzes gesetzt werden, welche meist von der Bildungswärme nicht sehr verschieden ist. Da aber die Bildungswärmen den Atomkontraktionen parallel gehen, so folgt, daß die Zersetzungsspannungen und damit auch die elektrolytischen Lösungstensionen den Atomkontraktionen bei der Lösung der Salze in Wasser entsprechen. Wenn beispielsweise die Zersetzungsspannung wächst von Jod : Brom : Chlor, so findet diese Tatsache ihren Grund darin, daß die Arbeit, welche in der Überwindung der mechanischen Kontraktionen zwischen Halogenatomen und Wasserteilchen zu leisten ist, in der obigen Reihenfolge der Halogene zunimmt. Es wird hiernach auch leicht verständlich, weshalb die Lösungstensionen und Oxydationswärmen der Metalle einander fast völlig parallel gehen.²

Es zeigt sich somit, daß die meisten physikalischen wie chemischen Eigenschaften der Stoffe einfache Funktionen des Volumens sind. Auch die Drehung der Polarisationssebene, ferner die Reaktionsfähigkeit (sterische Hinderung u. s. w.) und vor allem auch die Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten sind von Raumgrößen abhängig. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k sind vermutlich auch für homogene Systeme nur Diffusionskoeffizienten³ und diese wiederum hängen in erster Linie von der Größe des Kovolumens ab.

Kennen wir das Volumen eines Stoffes bei zwei verschiedenen Temperaturen, so sind wir imstande, den Stoff sowohl in bezug auf seine physikalischen wie chemischen Eigenschaften teils qualitativ, zum großen Teil sogar quantitativ zu beschreiben.

Das würde keineswegs der Fall sein, wenn wir nur das Atom-

¹ Vergl. NERNST, Theor. Chem. IV, 1904, S. 713.

² Vergl. meinen Grundriss der phys. Chemie, S. 328.

³ Vergl. Z. anorg. Chem. 40 (1904), 145. Ich hoffe, diese Frage auf experimentellem Wege entscheiden zu können.

gewicht kennen. Nur sehr wenige Eigenschaften, wie die spezifische Wärme der festen Elemente und die Geschwindigkeit der Atome stehen in unmittelbarer Beziehung zum Atomgewichte.

Allerdings spricht ja die bekannte Volumkurve LOTHAR MEYERS (deren Wert man aber nicht überschätzen wolle) dafür, daß das Volumen eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Aber wenn wir dieses auch zugeben würden, und somit in letzter Linie das Atomvolumen als eine Funktion des Atomgewichtes ansehen, so zeigen doch die Mitteilungen dieser Arbeit, daß man nach eingehender experimenteller Bearbeitung des Volumgebietes in bezug auf die Systematik der Elemente viel weiter kommen wird, als mit Hilfe des periodischen Systems,¹ sofern man die Volumenbeziehungen mehr in den Vordergrund stellt. Und sollten wir nicht berechtigt sein, die Frage aufzuwerfen, ob es nicht viel zweckmäßiger ist, anstatt wir bisher das Atomvolumen als Funktion des Atomgewichtes, umgekehrt das Atomgewicht als Funktion des Volumens zu betrachten.

Mir scheint, daß manche zum Teil naturphilosophische Gründe für die Zweckmäßigkeit der Vertauschung der beiden Variablen geltend gemacht werden könnten.

¹ A. DITTE bemerkt l. c. u. a. mit Recht: La loi périodique ne se présente à nous qu'avec un caractère vague, celui d'une généralisation empirique, et la relation entre les propriétés des corps et leurs poids atomiques, si elle existe, est vraisemblablement une fonction compliquée de plusieurs variables encore inconnues et . . . il n'est pas possible, d'arriver à autre chose qu'à constituer des groupes plus ou moins naturels mais incomplètement définis et mal délimités.

Berlin, Technische Hochschule, 2. Juni 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1904.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.

II.

Zur Kenntnis der Natriumamalgame.

Von

A. SCHÜLLER.

Mit 3 Figuren im Text.

Über die Anzahl und die Zusammensetzung der zwischen Natrium und Quecksilber möglichen chemischen Verbindungen herrschte bis vor kurzem noch ziemliche Unsicherheit. Es hat sich gezeigt, daß die zu einer chemischen Analyse erforderliche präparative Reindarstellung bestimmter kristallisierter Amalgame große experimentelle Schwierigkeiten hat und sich jedenfalls durch Abpressen oder Absaugen der Mutterlauge von den Kristallen nicht so vollkommen erreichen lassen dürfte, daß die nachherige Analyse des festen Amalgams selbst unter Zuhilfenahme des Gesetzes von den multiplen Proportionen sichere Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung zu ziehen gestattete.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Klärung der schwebenden Fragen bedeuten erst die Arbeiten von E. MAEY¹ und N. S. KURNAKOW.²

Letzterer bestimmte die Kurve unvollständigen Gleichgewichts zwischen den kristallisierten Natriumamalgame und ihren Schmelzen von 0 — 95 Atomprozenten Quecksilber und verwies dadurch auf den richtigen Weg. Aus seinem Diagramm ist zu ersehen, daß das Maximum der Schmelzkurve bei einer Konzentration liegt, die

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 119.

² *Z. anorg. Chem.* 23, 439.

der Verbindung NaHg_2 entspricht, deren Existenz hierdurch unzweifelhaft erwiesen ist.

Komplizierter freilich gestaltet sich die Bestimmung der übrigen Verbindungen. Deren „Maxima liegen zum größten Teile verdeckt“, d. h. die Verbindungen lassen sich nicht ohne Zersetzung schmelzen, sondern spalten sich bei einer bestimmten Temperatur in andere Kristalle und Flüssigkeit. Dieser Vorgang kennzeichnet sich auf der Schmelzkurve als ein mehr oder weniger deutlich ausgesprochener Knick.

Ein solcher Knick macht sich aber auch ferner bemerkbar, wenn eine polymorphe Umwandlung einer bereits ausgeschiedenen Verbindung stattfindet. Man kann also allgemein die Existenz eines Knickes auf einer Schmelzkurve nur als das Auftreten einer neuen kristallisierten Phase charakterisieren.

Wie man nun auf Grundlage eines vollständig ausgearbeiteten Schmelzdiagramms zu verfahren hat, um zu entscheiden, ob es sich bei einem Knick um das Auftreten einer neuen chemischen Verbindung handelt —, oder ob nur eine polymorphe Umwandlung einer bereits vorher ausgeschiedenen vorliegt, ferner um die chemische Zusammensetzung der auftretenden Verbindungen zu ermitteln, hat Herr Professor TAMMANN in einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung gezeigt.¹ Es würde zu weit führen, alle Einzelheiten dieser Methode hier nochmals aufzuführen, und es sei deshalb auf die betreffende Arbeit verwiesen.

Außer diesem Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen kann man zu dem angeführten Zwecke auch das Studium anderer physikalischer Eigenschaften der betreffenden Legierungen heranziehen. Ein Versuch dieser Art liegt vor.

E. MAEY² hat die mittleren spezifischen Atomvolumina der kristallisierten Natriumamalgame in Abhängigkeit von ihrem Natriumgehalte bestimmt.³ Da aber seine Resultate mit denen von KURNAKOW zum Teil nicht in Einklang zu bringen waren, so suchte ich auf

¹ *Z. anorg. Chem.* **37**, 303.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 119.

³ Bereits vor 25 Jahren hat BERTHELOT Versuche ähnlicher Art angestellt durch Beobachtung der Verbindungswärme der Alkaliamalgame verschiedener Zusammensetzung. Leider sind jedoch die Anzahl der Beobachtungen zu gering und die Fehlerquellen nach den eigenen Angaben des Experimentators zu erheblich, als daß man aus den Resultaten sichere Schlüsse auf die Existenz bestimmter chemischer Verbindungen ziehen könnte. Vergl. *Ann. chim. phys.* [5] **18**, 433.

Anregung Herrn Professor TAMMANNs die schwebenden Fragen durch Ausarbeitung des Schmelzdiagrammes im Sinne der erwähnten Abhandlung aufzuklären.

Es wurde ausgegangen von „MERCKs garantiert reinen Reagentien“:

Natrium, metall.,

Quecksilber, metall., reinst., doppelt destilliert.

Zur Darstellung der verschiedenen Legierungen wurde Natrium, welches unter wasserfreiem Äther zerschnitten wurde, nach dem Verdunsten des Äthers, welches nur wenige Sekunden dauerte, in einem tarierten Porzellantiegel unter Vaselineöl zur Abwägung gebracht. Darauf wurde es bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt, und die abgewogene Menge Quecksilber unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln allmählich zugesetzt. Die durch die Oxydation des Natriums während der Verdunstung des Äthers hervorgerufenen Ungenauigkeiten bleiben bei gröfseren Mengen — es wurde stets mit etwa 15 bis 20 ccm Amalgam gearbeitet — durchaus in den Fehlergrenzen der Analyse, $\pm 0.3\%$, wie zahlreiche Kontrollanalysen zeigten. Die Schmelzungen erfolgten in unten zugeschmolzenen Röhren aus Jenenser Glas. Während der Abkühlungen wurden die Schmelzen, solange die sich ausscheidenden Kristalle es eben erlaubten, mit einem Glasstabe, der unten rechtwinkelig umgebogen und zu einem Ringe geformt war, umgerührt. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, dafs die Abkühlung von Schmelzen verschiedener Konzentrationen, denen dieselben Haltepunkte auf den Abkühlungskurven zukamen, unter möglichst gleichen Bedingungen erfolgte. Dieses ist natürlich wichtig, weil die Zeitdauer der Haltepunkte damit in engem Zusammenhange steht, läfst sich aber immerhin nur bis zu einem gewissen Genauigkeitsgrade durchführen. Da mit wechselnden Amalgammengen gearbeitet wurde, war insofern eine Korrektur notwendig, als die beobachteten Zeiten durch das Gewicht der bei dem betreffenden Versuche angewandten Amalgammenge dividiert werden mufsten.

Die Temperaturen von $+10^{\circ}$ aufwärts wurden mit gewöhnlichen, in ganze Grade geteilten Quecksilberthermometern gemessen; die Messung der tieferen Temperaturen erfolgte teils mit einem Alkoholthermometer, teils — zwischen 82 und 95 $\%$ Hg — mittels Thermoelementes (Kupfer-Konstantan), weil in diesem Konzentrationsintervall die Anwendung eines Alkoholthermometers wegen der hohen Temperatur, bei welcher es in das flüssige Amalgam hätte gebracht

werden müssen, ausgeschlossen war. Die so erhaltenen Temperaturen bis 230° wurden später durch Vergleichung mit Normalthermometern, welche in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft waren, korrigiert; für die höheren Temperaturen stand mir ein amtlich geprüftes Instrument leider nicht zur Verfügung.

Sämtliche Abkühlungskurven, etwa 100 an Zahl, hier darzustellen, würde natürlich zu weit führen. Ich habe mich daher darauf beschränkt, dieselben in einem Schmelzdiagramm zusammenzufassen (Fig. 1, 2 und 3. Fig. 2 und 3 geben die Konzentrationsintervalle zwischen 55 und 45 bzw. 31 und 21 Atomprozenten Quecksilber im 6.4 fachen Maßstabe der Figur 1). Als Abszissen sind die Konzentrationen in Atomprozenten¹ von $0 - 100\%$ Na bzw. $100 - 0\%$ Hg aufgetragen, als Ordinaten die Temperaturen. Die Kurve *ABCDEFGHIKL* verbindet die Punkte, bei denen bei der Abkühlung die Ausscheidung einer Kristallart beginnt. Tritt bei weiterer Abkühlung die Bildung einer zweiten Kristallart ein, so erhält sich die Temperatur eine Zeitlang konstant. Diese Haltepunkte liegen auf den Horizontalen *aBb*, *Cc*, *Ee*, *e'*, *Ff*, *Gg*, *Hh*, *h'*, *h''*, *Ji*, *kKl*.

Außerdem sind die Zeiten, während deren sich die Temperatur konstant erhielt, durch Vertikale gekennzeichnet, deren Längen diesen Zeiten proportional sind und sich auf dieselben Mengen Amalgam beziehen. Aus Zweckmäßigskeitsgründen sind in der Figur die Zeiten auf den Horizontalen *aBb* und *kKl* in demselben Maßstabe auf den Horizontalen *Hh*, *h'*, *h''*, *Ji* im dreifachen und auf den Horizontalen *Cc*, *Ee*, *e'*, *Ff*, *Gg* im neunfachen Maßstabe aufgetragen.

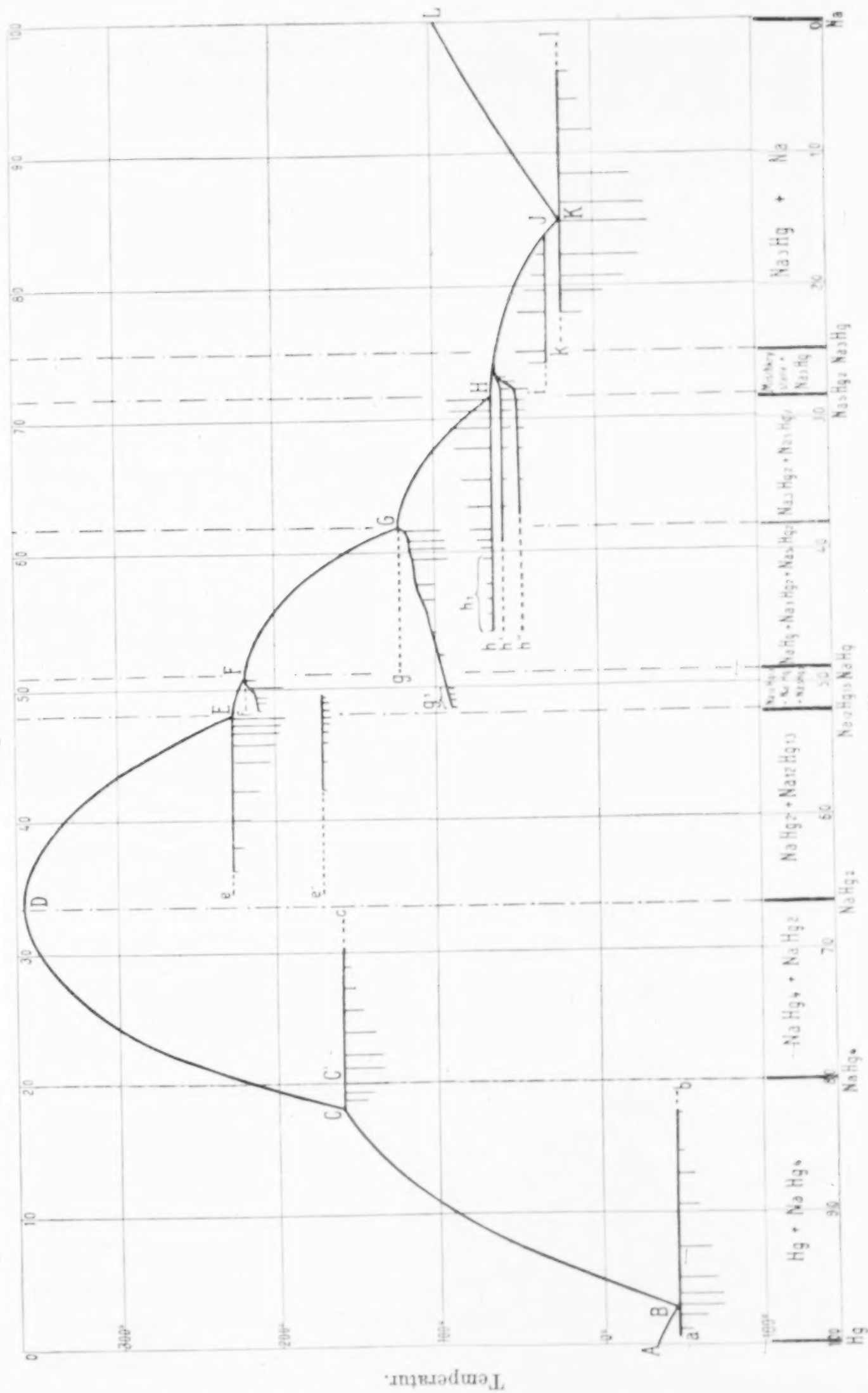
Das durch meine Versuche gefundene Schmelzdiagramm und das von KURNAKOW erhaltene zeigen in ihrem gemeinschaftlichen Teil in den wesentlichen Punkten gute Übereinstimmung. Nur habe

$$^1 \text{ Atomprocente Na} = 100 \cdot \frac{\frac{p_{\text{Na}}}{23.1}}{\frac{p_{\text{Na}}}{23.1} + \frac{p_{\text{Hg}}}{200.5}},$$

$$\text{Atomprocente Hg} = 100 \cdot \frac{\frac{p_{\text{Hg}}}{200.5}}{\frac{p_{\text{Na}}}{23.1} + \frac{p_{\text{Hg}}}{200.5}},$$

wobei p_{Na} und p_{Hg} die absoluten Gewichte von Natrium und Quecksilber bedeuten.

Atomprozent Natrium.



ich fast durchgehends etwas höhere Temperaturen erhalten; ich glaube, diese Temperaturunterschiede darauf zurückführen zu dürfen, daß vielleicht KURNAKOW die sog. Fadenkorrektur bei Notierung der Temperaturen unberücksichtigt gelassen hat, was unter Umständen Abweichungen von der wahren Temperatur von 10 bis 15° bewirken kann. Es seien deshalb die Temperaturen und Konzentrationen der Knicke des Diagramms hier nochmals aufgeführt:

	Atomprocente Hg	Temperatur in °
<i>A</i>	100.0	-38.6
<i>B</i>	2.8	-48.2
<i>C</i>	81.9	159
<i>D</i>	66.7	360
<i>E</i>	51.9	227
<i>F</i>	49.1	219
<i>G</i>	38.1	123
<i>H</i>	28.2	66.2
<i>I</i>	15.9	33.9
<i>K</i>	14.8	21.4
<i>L</i>	0.0	97.5

Dem Maximum der Schmelzkurve, *D*, entspricht die Verbindung NaHg_2 , deren Existenz ja bereits durch die Daten KURNAKOWS entschieden bewiesen ist. Das flüssige Amalgam, welches dieser Zusammensetzung entspricht, kristallisiert bei 360° vollständig. Die Temperatur bleibt hier längere Zeit konstant und fällt dann regelmäßig bis auf Zimmertemperatur.

Fügt man zur Schmelze dieser Verbindung Quecksilber in steigender Menge, so wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Aus einer solchen Schmelze scheiden sich unter allmählichem Fallen der Temperatur die Kristalle der Verbindung NaHg_2 aus, bis die Temperatur 159° erreicht ist. Hier beginnt die Ausscheidung einer neuen quecksilberreicheren Verbindung.

Während der gleichzeitigen Kristallisation dieser beiden Verbindungen erhält die Temperatur sich eine Zeitlang konstant, und zwar wachsen diese Zeiten bis zur Konzentration *C'* (80% Hg), um dann wieder allmählich abzunehmen. Durch die Lage des Zeitenmaximums bei 80% Hg ist bewiesen, daß sich bei 159° tatsächlich eine neue Verbindung und zwar von der Formel NaHg_4 ausscheidet. Denn wenn es sich nicht um eine neue Verbindung, sondern nur

um eine polymorphe Umwandlung der Verbindung NaHg_2 handelte, so müßte das Zeitenmaximum des Haltepunktes bei 66.7 % Hg liegen, wo die ganze Menge der flüssigen Schmelze zu NaHg_2 erstarrt.

Eine weitere Stütze für die angenommene Zusammensetzung der Verbindung ist in dem Umstande zu sehen, daß die Zeitdauer der eutektischen Horizontalen aBb — nach Extrapolation zu urteilen — sehr nahe bei der Konzentration von 80 % Hg ihren Nullwert annimmt.

Aus Schmelzen von der Konzentration C' (80 % Hg) scheiden sich bei der Abkühlung zunächst Kristalle von NaHg_2 aus, bis die Temperatur auf 159° gefallen ist. Erst hier beginnt die Existenzfähigkeit der Verbindung NaHg_4 , und die Folge ist, daß sich die bereits ausgeschiedenen Kristalle von NaHg_2 mit der gesamten Mutterlauge in die Verbindung NaHg_4 umwandeln. Auch bei Konzentrationen mit höherem Gehalt an Quecksilber scheiden sich zunächst noch Kristalle von NaHg_2 aus, die dann bei 159° in gleicher Weise mit der Mutterlauge in Reaktion treten; doch wird die Menge der NaHg_2 -Kristalle immer kleiner bis zur Konzentration C , wo sich aus der flüssigen Schmelze direkt Kristalle von NaHg_4 auszuscheiden beginnen.

Zwischen C und B scheiden sich bei der Abkühlung flüssiger Amalgame zunächst nur Kristalle von NaHg_4 , zwischen B und A nur Quecksilberkristalle aus. In dem ganzen Konzentrationsintervall zwischen C' und A erstarrt bei derselben Temperatur, -48.2° der bis dahin nicht als NaHg_4 bzw. Hg ausgeschiedene Teil der Schmelze zu einem eutektischen Konglomerat aus NaHg_4 - und Hg-Kristallen. Die Zeitdauer dieser eutektischen Kristallisation hat ein Maximum im Punkte B , dem Kryopunkte der beiden Stoffe NaHg_4 und Hg, wo die Gesamtmasse des Amalgams zu dem eutektischen Konglomerate erstarrt.

Bei Ausscheidung von NaHg_4 aus sehr quecksilberreichen Amalgamen, etwa von 94 % Hg an, sind die Knickpunkte auf den Abkühlungskurven sehr undeutlich, und infolgedessen ist der Verlauf der Schmelzkurve an dieser Stelle schwierig festzulegen. Ferner tritt bei der Kristallisation der Quecksilberkristalle auf dem Kurvenstück AB leicht Unterkühlung ein, wodurch die Punkte der Kurve zu etwas niederen Temperaturen verschoben werden. Infolge dieser beiden Umstände wurde die exakte Lage des eutektischen Punktes B als Schnittpunkt der beiden Kurven CB und AB nicht ermittelt,

besonders da die Lage dieses Punktes für unsere Zwecke keinerlei Bedeutung hat; möglicherweise liegt er in Wirklichkeit einige Zehntel Atomprocente mehr nach rechts.

Gehen wir wieder von der reinen Verbindung NaHg_2 aus, indem wir nun statt Quecksilber Natrium zufügen, so gelangen wir zu einer Reihe natriumreicherer Verbindungen, zum Beweis für deren Existenz im allgemeinen die nämlichen Betrachtungen wie vorher zugrunde zu legen sind. Ich beschränke mich daher, um Wiederholungen nach Möglichkeit zu vermeiden, auf das wesentlichste.

Zwischen den Konzentrationen *D* und *E* scheiden sich aus dem flüssigen Amalgam zunächst Kristalle von NaHg_2 ab. Ist die Temperatur bis auf 227° gefallen, so bleibt sie hier durch das Hinzutreten einer neuen kristallisierten Phase eine Zeitlang unverändert. Das Maximum dieser Zeiten liegt bei etwa 52 Atomprozenten Quecksilber, wodurch eine neue chemische Verbindung und zwar von der empirischen Formel $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ (?) charakterisiert ist.

Fällt die Temperatur in besagtem Intervall bis auf 180° , so zeigt sich hier nochmals ein sehr geringes Anhalten derselben. Diese Haltepunkte sind nur bei denjenigen Konzentrationen zu bemerken, welchen grössere Zeiten auf der Eutektischen *e E* entsprechen. Hieraus folgt, daß bei 180° eine polymorphe Umwandlung der Kristallart $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ stattfinden muß, welche mit einer sehr geringen Wärmeabgabe verbunden ist. Wäre es die Verbindung NaHg_2 , welche hier eine polymorphe Umwandlung erlitte, so müßte der Haltepunkt am deutlichsten bei der Konzentration *D* ausgeprägt sein.

Zwischen den Konzentrationen *E* und *F* (Fig. 2) scheiden sich bei der Abkühlung der flüssigen Amalgame zunächst $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ -Kristalle aus. Bei weiterer Abkühlung wird die Temperatur durch das Hinzutreten einer neuen Kristallart wiederum eine Zeitlang konstant, und zwar liegt das Zeitenmaximum sehr nahe bei 50 Atomprozenten Quecksilber, wodurch dieser neuen Kristallart die Verbindung NaHg zukommt.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Formel könnte abgeleitet werden aus dem Heranreichen der nächsten Eutektischen *Gg* bis nahe an die Konzentration von 50 % Hg. Dieses ist nun allerdings hier nicht der Fall; im Gegenteil, die Eutektische *Gg* ragt um ein Stück, welches beträchtlich außerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegt, über diese Konzentration hinaus. Dieser Widerspruch läßt sich durch folgende Betrachtung erklären.

Da die Ausscheidung der Verbindung NaHg erst nach ziem-

licher Unterkühlung eintritt,¹ so wird sich mehr von der Verbindung $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ ausscheiden, als wenn keine Unterkühlung erfolgte. Die Folge davon ist, daß die restierende Lösung so natriumreich wird, daß auch nach Eintritt der Ausscheidung von NaHg ein Teil derselben flüssig bleiben muß, wenn die natriumreichere Lösung mit den zuerst ausgeschiedenen Kristallen nicht schnell genug in Reaktion tritt. Dieser natriumreichere Rest kann dann erst vollständig

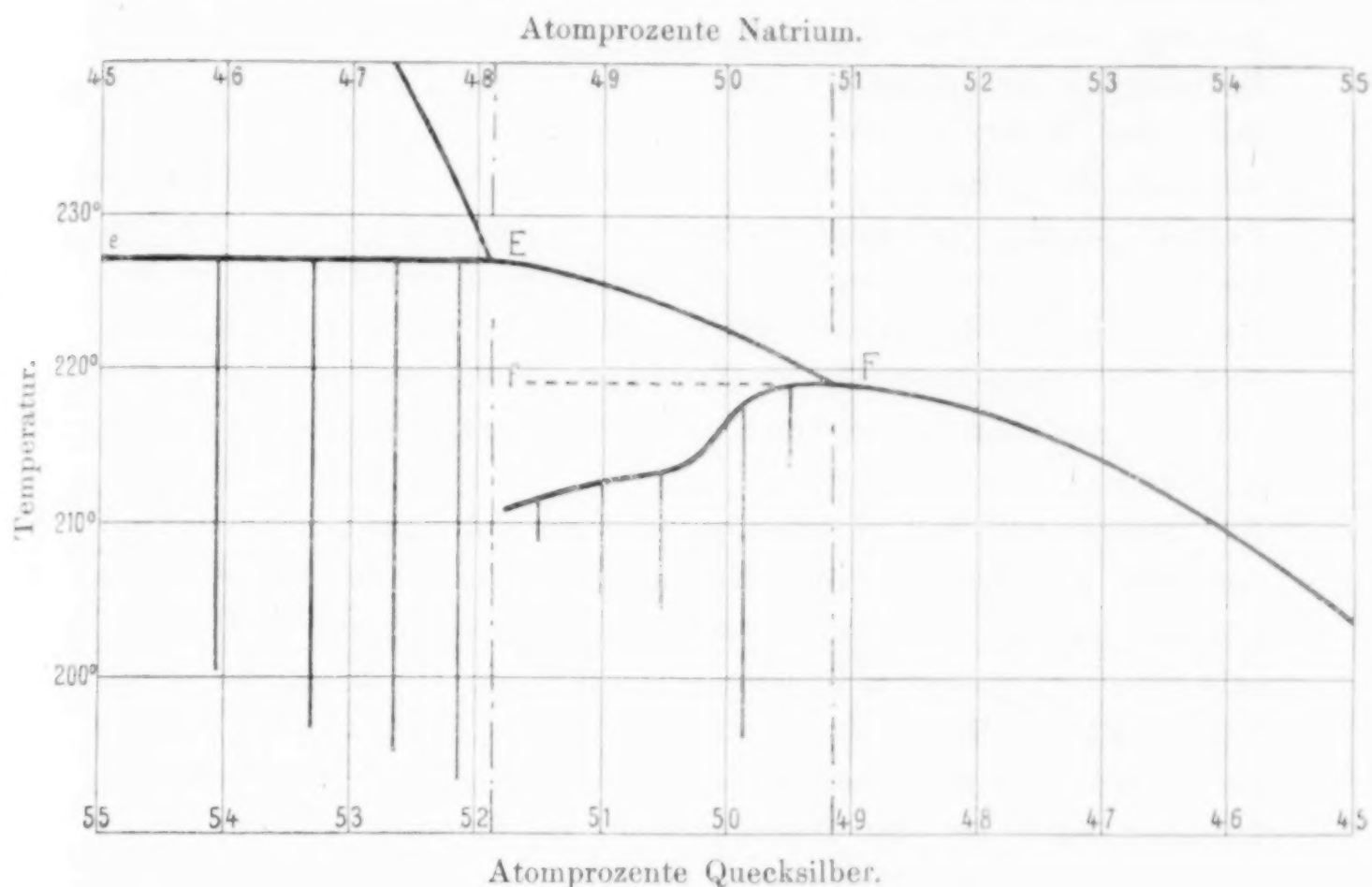


Fig. 2.

kristallisieren, wenn die Temperatur der Ausscheidung der nächsten natriumreicheren Verbindung erreicht ist. Aus diesen Vorgängen lassen sich die bei weiterer Abkühlung der Lösungen, aus denen sich schon die Kristalle der Verbindungen $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ und NaHg ausgeschieden haben, beobachteten Haltepunkte g_1 ableiten.

Die Folge von Unterkühlungen ist also das Auftreten von Haltepunkten auf den Abkühlungskurven bei Konzentrationen der ursprünglichen Schmelzen, bei denen dieselben fehlen würden, wenn

¹ Daß es sich wirklich um Unterkühlungen handelt, geht aus der Form der Abkühlungskurven hervor. Entsprechend der Tatsache, daß, je kleiner die Menge der Flüssigkeit ist, desto tiefer dieselbe unterkühlt werden kann, sinken die Temperaturen, bei denen die Ausscheidung von NaHg beginnt, mit abnehmender Menge der Lösung.

der eutektische Kristallisationsprozeß ohne Unterkühlung sich vollzöge. Dieser Umstand wirkt natürlich sehr störend, wenn man die Längenausdehnung der eutektischen Horizontalen zur Bestimmung der Zusammensetzung einer ausgeschiedenen Verbindung benutzen will.

Zwischen *F* und *G* kristallisiert beim Abkühlen der Schmelzen zuerst die Verbindung NaHg ; dann scheidet sich bei weiterer Abkühlung wiederum mit Unterkühlung eine natriumreichere Verbindung aus. Das Zeitenmaximum der hierdurch verursachten Haltepunkte ist infolge der Unterkühlungen nicht deutlich, liegt aber mit vieler Wahrscheinlichkeit, wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, bei 40 % Hg, in welchem Falle der neuen Verbindung die Formel Na_3Hg_2 zukommt. Durch die jedesmalige Unterkühlung bleibt ein Teil der Lösung, der mehr Natrium enthält, als der Verbindung Na_3Hg_2 entspricht, flüssig und kristallisiert erst vollständig, wenn die Temperatur der gleichzeitigen Kristallisation der Verbindung Na_3Hg_2 und der nächsten natriumreicheren Verbindung erreicht ist, nämlich in den Punkten h_1 .

Zwischen *G* und *H* scheiden sich aus den flüssigen Amalgamen zunächst nur Kristalle der Verbindung mit der wahrscheinlichen Formel Na_3Hg_2 aus; dann, nachdem die Abkühlung auf 66.2 % gesunken ist, bildet sich ohne Unterkühlung ein Konglomerat der Verbindung Na_3Hg_2 und der nächsten natriumreicheren Verbindung. Das Zeitenmaximum, dessen Lage die Formel dieser letzteren bestimmt, ist sehr nahe bei der Konzentration *H*. Nehmen wir das Gesetz von den multiplen Proportionen zu Hilfe, so können wir der Verbindung die Formel Na_5Hg_2 zusprechen. Auch die horizontale Lage des Kurvenzweiges *IH* deutet auf diese Formel. Aus der Anschauung geht nämlich hervor, daß das „verdeckte Maximum“ eines Zweiges der Schmelzkurve um so näher an dem Punkte liegt, wo der neue Zweig ansetzt, je mehr sich der erstere Zweig in diesem Punkte einer Horizontalen genähert hat.

Die anfänglich ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung Na_5Hg_2 erleiden bei weiterer Abkühlung nun noch zwei polymorphe Umwandlungen, bei 60° und bei 49°. Bei diesen Temperaturen treten nämlich auf den Abkühlungskurven der Kristallkonglomerate, welche aus Na_3Hg_2 und Na_5Hg_2 bestehen, Haltepunkte auf. Da die Zeiten dieser Haltepunkte mit der Menge von Na_5Hg_2 , welche sich im Konglomerate befindet, wachsen, so ist anzunehmen, daß die den Haltepunkten entsprechenden polymorphen Umwandlungen den Kristallen der Verbindung Na_5Hg_2 zukommen.

Bei Amalgamen, welche etwas mehr Natrium enthalten, als der Verbindung Na_5Hg_2 entspricht, verschieben sich die beiden Haltepunkte der Horizontalen h' und h'' ein wenig zu höheren Temperaturen. (Fig. 3.) Entsprechend diesem Umstande hat man anzunehmen, daß aus den flüssigen Amalgamen genannter Konzentration sich nicht die Kristalle der reinen Verbindung Na_5Hg_2 ausscheiden, sondern natriumreichere Mischkristalle, und daß die Beimischung,

Atomprocente Natrium.

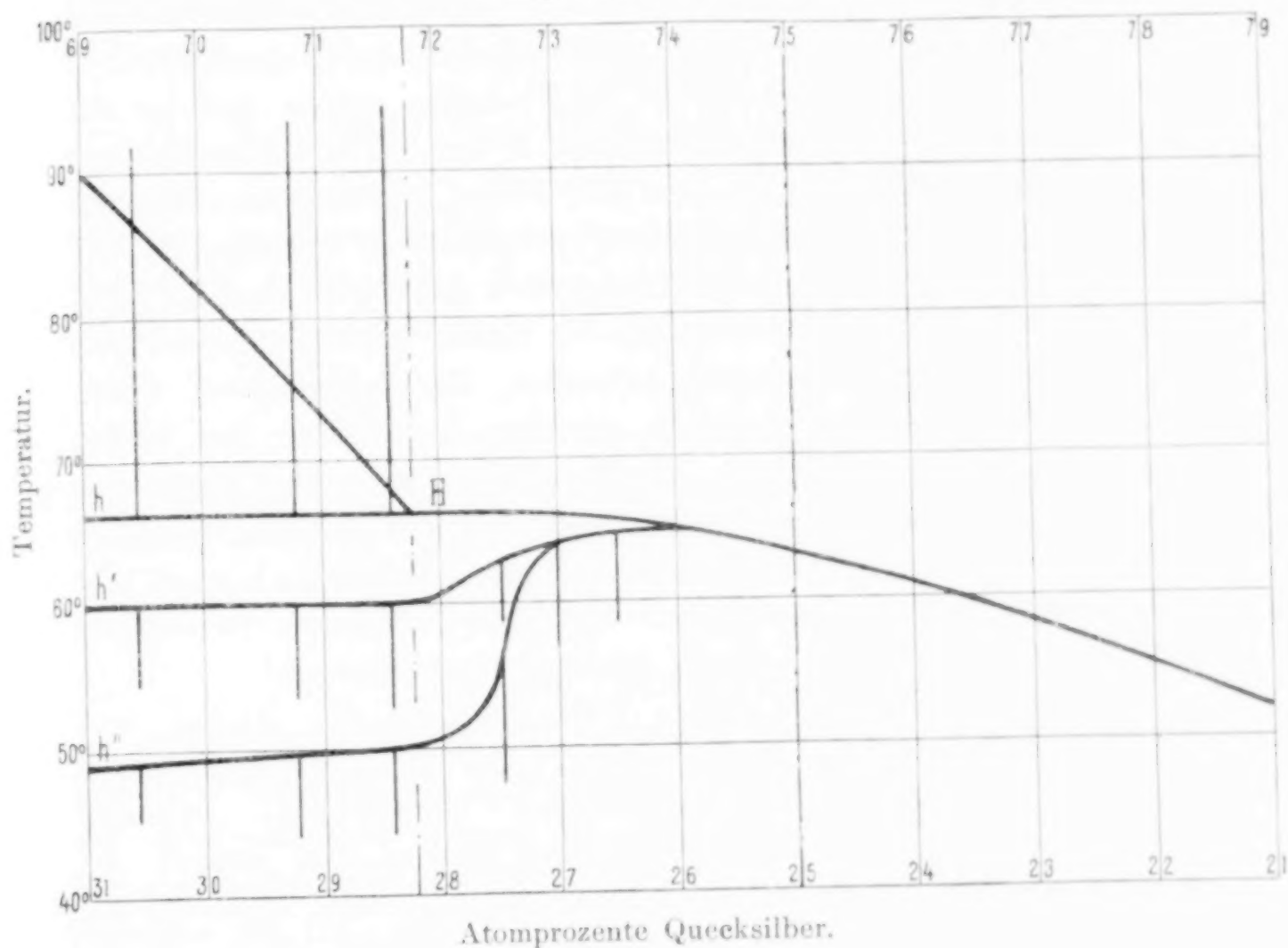


Fig. 3.

welche sich in den Kristallen von Na_5Hg_2 befindet, die Temperatur der Umwandlungspunkte erhöht. Durch diese Erhöhung fallen letztere schon bei etwa 26 % Hg auf die Schmelzkurve und verschwinden damit, nachdem sie sich bereits bei einer Konzentration von etwa 27.1 % Hg zu einem einzigen Punkte vereinigt haben.

Zwischen H und I scheiden sich also, obiger Betrachtung entsprechend, aus den flüssigen Schmelzen zuerst Mischkristalle aus, welche etwas mehr Natrium enthalten, als der Verbindung Na_5Hg_2 zukommt. Bei 33.9° bildet sich eine neue Verbindung, wodurch sich die Temperatur hier eine Zeitlang konstant erhält. Das Zeiten-

maximum dieses Haltepunktes liegt sehr nahe bei 25 % Hg, und so ist anzunehmen, daß dieser neuen Verbindung die Formel Na_3Hg zukommt. Eine weitere Stütze für diese Zusammensetzung der Verbindung ist darin zu erblicken, daß die nächste eutektische Horizontale, lkk , bis nahe an die Konzentration von 25 % Hg heranreicht.

Während sich bei Konzentrationen zwischen 25 % Hg und l noch zuerst die oben erwähnten Mischkristalle ausscheiden, welche sich erst bei 33.9° mit der Mutterlauge vollständig in Kristalle der Verbindung Na_3Hg umwandeln, beginnt bei der Konzentration l die direkte Ausscheidung der Na_3Hg -Kristalle, welche sich bis zur Konzentration K fortsetzt. Zwischen K und L kristallisieren aus den flüssigen Schmelzen bei der Abkühlung zunächst nur Natriumkristalle. In dem ganzen Konzentrationsintervall zwischen 25 und 0 % Hg erstarrt bei derselben Temperatur 21.4° der bis dahin nicht ausgeschiedene Teil des Amalgams zu einem eutektischen Konglomerat aus Na_3Hg - und Natriumkristallen. Die Zeiten dieser eutektischen Kristallisation haben in K , dem Kryopunkte der beiden Stoffe Na_3Hg und Natrium, ihr Maximum, weil hier die ganze Menge des Amalgams zu eutektischer Legierung erstarrt. In L kristallisiert bei der Temperatur 97.5° reines Natrium.

Fassen wir die gewonnenen Resultate zusammen, so ergeben sich aus dem Schmelzdiagramm folgende Verbindungen:

NaHg_4 , NaHg_2 , $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$, NaHg , Na_3Hg_2 (?), Na_5Hg_2 und Na_3Hg . Der Grad der Berechtigung, mit der diese empirischen Formeln den verschiedenen chemischen Verbindungen zwischen Natrium und Quecksilber zugeschrieben werden, ist nahezu der gleiche, wie bei der Bestimmung empirischer Formeln mit Hilfe der chemischen Analyse. Auch hier spricht bekanntlich das Gesetz von den multiplen Proportionen das letzte Wort. Die angewandte Methode ist also imstande, die chemische Analyse in gewissen Fällen zu ersetzen, wo letztere, beispielsweise aus im Anfange dieser Abhandlung erwähnten Gründen, nicht angewandt werden kann. Einen wesentlichen Vorzug hat sie aber noch vor letzterer; sie liefert uns nicht nur die empirische Formel innerhalb einer gewissen Genauigkeitsgrenze, sondern sie gibt auch die Bedingungen an, unter welchen die gefundenen Verbindungen stabil sind.

Betreffs der Darstellung der verschiedenen kristallisierten chemisch homogenen Natriumamalgame, deren Zusammensetzungen im Diagramm (Fig. 1) auf der Konzentrationsachse durch die Formeln der

Verbindungen bezeichnet sind, in Form von Kristallkonglomeraten ergibt sich folgendes:

1. NaHg_4 :

Schmilzt man 20 Atomprocente Na und 80 Atomprocente Hg zusammen, also 2.8% Na und 97.2% Hg, wobei die Temperatur über 220° zu steigern ist, und läßt die homogene Schmelze langsam unter Umrühren erkalten, so muß man ein Kristallkonglomerat erhalten, welches nur aus der Verbindung NaHg_4 besteht.

2. NaHg_2 :

Zur Darstellung dieser Verbindung sind 33.3 Atpr. Na und 66.7 Atpr. Hg, also 5.4% Na und 94.6% Hg, zusammenzuschmelzen; um eine homogene Schmelze zu erhalten, ist die Temperatur auf über 360° zu steigern. Beim Abkühlen der Schmelze erhält man ein Konglomerat, bestehend aus Kristallen der Verbindung NaHg_2 .

3. $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$:

Ebenso würde man durch langsames Abkühlen einer homogenen Schmelze entsprechender Zusammensetzung ein Kristallkonglomerat der Verbindung $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ erhalten.

4. NaHg :

Die Verbindung NaHg kann man in der Weise wie die vorhergehenden Verbindungen nicht erhalten, da nach Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen Na und Hg die homogene Schmelze bei der Abkühlung zu einem Konglomerat von NaHg mit beigemengtem $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ und Na_3Hg_2 kristallisiert. Man müßte, um die Kristalle der Verbindung NaHg rein zu erhalten, dieselben aus dem Konglomerat mechanisch trennen.

5. Na_3Hg_2 :

Das Kristallkonglomerat, welches man durch langsames Abkühlen einer homogenen Schmelze entsprechender Zusammensetzung erhält, besteht ebenfalls nicht aus reinen Na_3Hg_2 -Kristallen, sondern enthält neben diesen mehr oder weniger große Beimengungen von NaHg - und $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ -Kristallen. Auch hier wäre es erforderlich, um reine Na_3Hg_2 -Kristalle zu erhalten, dieselben mechanisch aus dem Konglomerat zu trennen.

6. Na_5Hg_2 :

Ein Kristallkonglomerat dieser Verbindung ohne fremde Beimengungen könnte man sich durch langsames Abkühlen einer homogenen Schmelze entsprechender Zusammensetzung darstellen.

7. Na_3Hg :

Ebenso wäre es möglich, ein Konglomerat reiner Na_3Hg -Kristalle aus einer homogenen Schmelze entsprechender Zusammensetzung zu erhalten, allerdings nur unter der Bedingung, daß die Abkühlung sehr langsam und unter sorgfältigem Umrühren geschähe.

Im Diagramm Fig. 1 sind über der Konzentrationsachse die Kristallkomponenten der Konglomerate, in die sich die homogenen Schmelzen, deren Zusammensetzung auf der Konzentrationsachse gegeben ist, bei der Abkühlung verwandeln, angegeben. Außer den Kristallkonglomeraten, die nur aus einer Kristallart bestehen, hat man noch sechs Gruppen, die aus je zwei Arten von Kristallen und zwei Gruppen, die aus je drei Kristallarten bestehen

Letztere sind:

1. Die festen Natriumamalgame, welche aus Schmelzen von den Konzentrationen zwischen 51.9 und 49.1 Atomprozenten Hg entstehen; dieselben müssen außer NaHg -Kristallen solche von den Formeln $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ und Na_3Hg_2 enthalten.

2. Die festen Natriumamalgame, welche aus Schmelzen zwischen 49.1 und 38.1 Atomprozenten Hg entstehen; dieselben müssen NaHg -, Na_3Hg_2 - und Na_5Hg_2 -Kristalle enthalten.

In den sechs Gruppen, welche aus je zwei Arten von Kristallen bestehen, müssen die festen Natriumamalgame aus folgenden Kristallarten zusammengesetzt sein:

1. Zwischen 100 und 80 Atpr. Hg abnehmende Mengen Quecksilber-, zunehmende Mengen NaHg_4 -Kristalle;

2. zwischen 80 und 66.7 Atpr. Hg abnehmende Mengen NaHg_4 -, zunehmende Mengen NaHg_2 -Kristalle;

3. zwischen 66.7 und 51.9 Atpr. Hg abnehmende Mengen NaHg_2 -, zunehmende Mengen $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ -Kristalle;

4. zwischen 38.1 und 28.2 Atpr. Hg abnehmende Mengen Na_3Hg_2 -, zunehmende Mengen Na_5Hg_2 -Kristalle;

5. zwischen 28.2 und 25 Atpr. Hg abnehmende Mengen Mischkristalle, welche mehr Na enthalten, als der Verbindung Na_5Hg_2 zukommt, zunehmende Mengen Na_3Hg -Kristalle;

6. zwischen 25 und 0 Atpr. Hg abnehmende Mengen Na_3Hg , zunehmende Mengen Natrium-Kristalle.

Im folgenden sind zum Vergleich mit dem aus dem Schmelzdiagramm gewonnenen Resultaten die aus den Daten MAEYS gefundenen Knicke und die daraus abgeleiteten Verbindungen tabellarisch zusammengestellt:

Lage der Knicke	Formel	Berechnet
84.5 Atpr. Hg	NaHg_5	83.3 Atpr. Hg
65.2 „ Hg	NaHg_2	66.7 „ Hg
51.5 „ Hg	NaHg	50.0 „ Hg
23.5 „ Hg	Na_3Hg	25.0 „ Hg

MAEY hat bekanntlich die spezifischen Gewichte von Natriumamalgamen verschiedener Zusammensetzung bestimmt, dann deren Atomvolumina berechnet und diese in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Die Atomvolumina jeder Gruppe von Kristallkonglomeraten werden durch eine gerade Linie dargestellt, wenn das Konglomerat nur aus zwei Kristallarten besteht und sich keine Mischkristalle bilden. Sind diese Bedingungen erfüllt, so entsprechen die Konzentrationen, bei denen sich zwei Gerade schneiden, der Zusammensetzung der Verbindung. Die MAEYSche Methode ist also nur auf einen Teil der Natriumamalgame anwendbar, weil die Voraussetzung MAEYS, daß die Natriumamalgame nur aus zwei Kristallarten bestehen, für einen Teil derselben nicht zutrifft. Aber ganz abgesehen hiervon ist die Anzahl der Beobachtungen zu gering, um weitere Knicke deutlich zu machen, und außerdem gestatten die unvermeidlichen Beobachtungsfehler eine willkürliche Verschiebung der Knicke unter Umständen innerhalb mehrerer Atomprocente.

Ob die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Folgerungen der Wirklichkeit entsprechen, könnte man durch direkte Beobachtung der festen Natriumamalgame unter dem Mikroskop kontrollieren.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Professor Tammann für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie seinen jederzeit bereitwilligst erteilten Rat und Beistand meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Laboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1904.

Revision des Atomgewichtes von Beryllium.

Von

CHARLES LATHROP PARSONS.¹

Die ersten Bestimmungen des Äquivalentgewichtes von Beryllium wurden im Jahre 1815 von BERZELIUS ausgeführt;² sie bestanden aus je einer Analyse eines zweifellos unreinen, wasserhaltigen Sulfats und eines Chlorids, die beide wahrscheinlich basischer Natur waren. Die Resultate haben deswegen für die Diskussion des Atomgewichtes dieses Elementes kein Interesse.

Im Jahre 1842 führte AWDEJEW³ eine ausgedehnte Untersuchung über die Sulfate des Berylliums aus und erkannte damals zuerst die Neutralität des wasserhaltigen Sulfats, das BERZELIUS als saures Salz betrachtet hatte. Er bereitete auch das sublimierte Chlorid durch Einwirkung von Chlor auf ein erhitztes Gemisch von Berylliumoxyd und Zuckerkohle und führte drei Analysen dieses Produktes aus, welche nicht sehr gut übereinstimmten. Sie ergaben ein Atomgewicht von ungefähr 9.8; die hohen Resultate waren ohne Frage zurückzuführen auf die Einwirkung von Wasser auf das sublimierte Chlorid, da AWDEJEW sein Gas nur durch Überleiten über Calciumchlorid trocknete. Seine Untersuchung über die Sulfate hatte viel größeren Wert; die vier angeführten Resultate variieren von 9.18—9.49. Das Verhältnis von BeO zu BaSO_4 wurde bestimmt durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryumchlorid, Entfernen des überschüssigen Baryums und darauf folgende Fällung des Berylliums als Hydroxyd durch Ammoniak. Offenbar wurde kein Versuch gemacht, das Sulfat selbst zur Wägung zu bringen.

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Schweiggers Journ.* 15, 296.

³ *Pogg. Ann. d. Phys.* 56, 106. — CLARKE, *Constants of Nature*, S. 132.

WEEREN¹ veröffentlichte 1854 vier Bestimmungen, die an wasserhaltigem Sulfat ausgeführt waren, und zwar nach einer Methode, welche der von AWDEJEW benutzten sehr ähnlich war; nur fällte er das Berylliumhydroxyd durch Ammoniumsulfid anstatt durch Ammoniak, weil er glaubte, daß es in dem letzteren etwas löslich wäre. Seine Zahlen wechselten zwischen 9.18 und 9.42. Im folgenden Jahre veröffentlichte DEBRAY² eine Untersuchung über Beryllium und seine Verbindungen; das Äquivalentgewicht ermittelte er mit Hilfe des Ammoniumberylliumoxalats. Er bestimmte das Oxyd durch Glühen nach Umwandlung in das Nitrat und ferner bestimmte er die Kohle in besonderen Proben durch Elementaranalyse. Seine drei Werte stimmten nicht gut überein, doch gab das Verhältnis zwischen den beiden Mittelwerten für $\text{BeO} : 4\text{CO}_2$ die Zahl $\text{Be} = 9.34$.

Im Jahre 1869 erhielt KLATZO³ Resultate, die zwischen 9.13 und 9.40 schwankten und zwar durch fünf Analysen des wasserhaltigen Sulfats nach der auch von AWDEJEW angewandten Methode.

Die nächsten, die die Frage nach dem Atomgewicht des Berylliums aufnahmen, waren NILSON und PETTERSEN⁴ im Jahre 1880; sie waren bereits mehrere Jahre mit Untersuchungen über die seltenen Erden beschäftigt und hatten aktiv teilgenommen an der Kontroverse, die mehrere Jahre lang über die Wertigkeit des Berylliums stattfand. In der Tat waren sie die ersten Chemiker, die diese Angelegenheit definitiv durch Bestimmung der Dampfdichte von Berylliumchlorid klarstellten, wobei sie ganz im Gegensatz zu ihrer früheren Ansicht fanden, daß Beryllium zweiwertig wäre. Bei ihrer Atomgewichtsbestimmung versuchten sie zuerst, das sublimierte Chlorid zu benutzen; sie gaben aber diese Absicht auf, als sie fanden, daß ihr Produkt Calcium enthielt und daß das Glasrohr offenbar angegriffen wurde. Dann gingen sie zum kristallisierten Sulfat über, wie alle früheren Forscher mit Ausnahme von DEBRAY. Doch benutzten sie eine vollständig abweichende Methode, indem sie das Sulfat selbst wogen, nachdem die Kristalle gepulvert und zwischen Filtrierpapier getrocknet waren, es sodann im Platin glühten und das entstehende Oxyd zur Wägung brachten. Wahrscheinlich war das von ihnen benutzte Sulfat auch reiner als irgend ein früher

¹ *Pogg. Ann. d. Phys.* 92, 124.

² *Ann. chim. phys.* [3] 44, 37. — CLARKE, *Constants of Nature*, S. 133.

³ *Zeitschr. f. Chem.* 12, 129. — *Journ. pr. Chem.* 106, 235.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 1451.

hergestelltes Produkt, da es aus dem sublimierten Chlorid gewonnen war. Ihre vier Werte stimmten sehr genau überein und variierten von 9.09—9.114.

KRÜSS und MORAHT¹ veröffentlichten ihre bekannte Untersuchung im Jahre 1891. Ihre Resultate waren gleichfalls mit wasserhaltigem Sulfat erhalten, das sie über Phosphorpentoxyd vor dem Wägen trockneten. Ihr Sulfat stammte aus drei verschiedenen Quellen und wurde sehr sorgfältig gereinigt. Sie benutzten auch viel größere Sulfatmengen für jede Operation, als bis dahin geschehen war. Deswegen mußten sie auch ihre besonders konstruierten Platintiegel außergewöhnlich lange auf dem Gebläse glühen. Sie führten 14 genau übereinstimmende Analysen aus, deren Resultate zwischen 9.02 und 9.088 variierten.

Alle früheren Untersuchungen über das Atomgewicht des Berylliums sind demnach auf die Analyse des wasserhaltigen Sulfats $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ basiert, ausgenommen die Bestimmung von DEBRAY, der das Doppeloxalat $\text{Be}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ benutzte. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Bestimmtes Verhältnis	Mittelwert (O=16)
AWDEJEW	$\text{BeO} : \text{BaSO}_4$	9.34
WEEREN	$\text{BeO} : \text{BaSO}_4$	9.27
KLATZO	$\text{BeO} : \text{BaSO}_4$	9.28
DEBRAY	$\text{BeO} : 4\text{CO}_2$	9.34
NILSON und PETTERSEN . .	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{BeO}$	9.104
KRÜSS und MORAHT	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{BeO}$	9.05

Wage und Gewichte.

Die bei den Analysen benutzte Wage war neu von STAUDINGER bezogen und besonders für diese Untersuchung angeschafft. Die Justierung war so getroffen, daß 1 mg einen Ausschlag von 20 Teilstrichen auf der Skala bewirkte. Die Ablesungen konnten leicht mit Hilfe eines Mikroskopes bis auf $\frac{2}{10}$ eines Teilstriches erfolgen. Die Wage wurde in einen zweiten allseitig geschlossenen Behälter gestellt, der groß genug war, um alle Manipulationen zu gestatten, wenn die Vorderseite hochgehoben war. Dieser Behälter wurde direkt an einer zwei Fuß dicken Ziegelmauer befestigt, so daß ein flacher Luftraum zwischen Behälter und Wand blieb; eine Verbindung mit dem Fußboden war nicht vorhanden, so daß die Wage

¹ *Ann. Chem.* 262, 38.

den gewöhnlichen Erschütterungen nicht ausgesetzt war. Sie wurde aufgestellt in einem gleichförmig geheizten Raume. Alle Wägungen führte ich aus nach der Substitutionsmethode gegen eine Tara, die aus einem leichten, dünnen Glaswägegläschen bestand, welches einen Platintiegel und Konus von derselben Gröfse und Gestalt enthielt, wie die bei der Analyse benutzten Geräte besaßen. Diese Tara wurde in jeder Beziehung in derselben Weise behandelt, wie das Wägegläschen, gegen welches es gewogen wurde; beide Gefäße wurden nach der Entfernung aus dem Exsikkator mit einem weichen Baumwollentuch abgewischt und blieben dann im inneren Wagekasten stehen; dieser wurde durch Schwefelsäure so trocken wie möglich gehalten.

Die Gewichte bestanden aus platinierterem Messing; sie waren untereinander und gegen ein Urgewicht durch die kaiserliche Normalaichungskommission verglichen. Ich selbst verglich sie dann nochmals gegeneinander und meine Zahlen stimmten genau mit den von der Aichungskommission angegebenen überein, so daß sie als korrekt angesehen werden konnten. Alle Gewichte wurden auf das Vakuum reduziert.

1. Vorläufige Untersuchungen.

a) Die Darstellung des Materials.

Die bei dieser Untersuchung verwendeten Berylliumverbindungen entstammten zwei Quellen: die erste Probe war Beryll von GRAFTON, N. H.; die zweite Probe war KAHLBAUMSches „Berylliumhydrat“.

Beryll wird leicht und schnell angegriffen beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd. Es konnte aber kein Gefäß beschafft werden, welches durch dieses nicht gleichfalls angegriffen wurde, so daß es nicht benutzt werden konnte. Die auf dem Markte vorhandenen Nickeltiegel sind so klein, daß sie nur für analytische Zwecke zu verwenden sind, nicht aber für die Beryllschmelze, weil diese sehr erheblich schäumt. Die Methode von LEBEAU,¹ der die hohe Hitze des elektrischen Ofens zur teilweisen Verflüchtigung der Kieselsäure des Berylls benutzt, wobei gleichzeitig der Rückstand durch Säuren leicht zersetzlich wird, hat gewisse Vorteile für alle, die die notwendigen Vorrichtungen besitzen. Beryll selbst wird durch keine Säure angegriffen, sogar nicht durch Fluorwasserstoffsäure; hierdurch

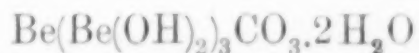
¹ *Compt. rend.* 121, 641.

wird eine Trennung vom Feldspat und Quarz, die die meisten der grossen New-Hampshire-Berylle enthalten, leicht möglich.

Nach einem sorgfältigen Studium vieler anderer Methoden zur Zersetzung des Berylls wurde das folgende Verfahren als das passendste für mein Laboratorium akzeptiert. Der gepulverte Beryll wurde in einem Battasea-Tiegel mit einem Gemisch von Natrium- und Kaliumkarbonat geschmolzen und die geschmolzene Masse zum Abkühlen auf eine glatte Eisenplatte gegossen. Die Schmelze wurde pulverisiert und mit Wasser gewaschen, wodurch alle löslichen Natrium- und Kaliumsalze, beträchtliche Mengen von Kieselsäure und auch etwas Beryllium entfernt wurden, doch wurde der Verlust mehr als kompensiert durch die grössere Leichtigkeit der folgenden Operationen. Der feuchte Rückstand wurde dann soeben mit Wasser bedeckt und konzentrierte Schwefelsäure im Überschufs hinzugefügt, wodurch sogleich eine dichte Masse ausfiel, die leicht zerteilt werden konnte und dann getrocknet und auf dem Sandbade erhitzt wurde, damit die Kieselsäure unlöslich würde. Das so erhaltene feine, fast weisse und trockene Pulver wurde mit heissem Wasser gewaschen und die entstehende Lösung mit Kaliumsulfat versetzt, worauf der grössere Teil des Aluminiums in Form von Alaun auskristallisierte. Die Mutterlauge wurde mit Kaliumchlorat oxydiert und mit kleinen Portionen Natriumkarbonat vorsichtig versetzt, so lange bis die nach jedem Zusatz aufgekochte Lösung nach dem Filtrieren farblos war. Der grösste Teil des zurückgebliebenen Eisens und Aluminiums wurde so vor dem Beryllium ausgefällt, wie HART¹ gezeigt hat; die selektive Wirkung ist zweifellos darauf zurückzuführen, dass das Berylliumsulfat imstande ist, beträchtliche Mengen von Berylliumkarbonat aufzulösen. Die filtrierte Lösung wurde mit Natriumkarbonat versetzt, wobei aber ein Überschufs vermieden wurde, da das ausgefällte basische Berylliumkarbonat bekanntlich in einer Natriumkarbonatlösung löslich ist. Der Niederschlag wurde gewaschen, bis die Natriumsalze entfernt waren; sodann wurde er in überschüssiger Schwefelsäure gelöst, worauf das Berylliumsulfattetrahydrat beim Verdampfen der Lösung auskristallisierte. Nach einer zweiten Kristallisation aus reinem Wasser wurde das Sulfat wieder gelöst, das Beryllium durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag filtriert und ausgewaschen. Doch wurde kein Versuch gemacht, das gelatinöse Hydroxyd ganz von den Sulfaten zu befreien. Die Ent-

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 17, 604.

fernung des Hauptteiles des Ammoniumsulfats ist jedoch ratsam, da die Reaktion $\text{Be}(\text{Be}(\text{OH})_2)_3\text{CO}_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 4\text{BeSO}_4 + 8\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ in größerem oder geringerem Umfange beim längeren Kochen stattfindet, nachdem das basische Karbonat aus der Ammoniumkarbonatlösung gefällt ist, und da sie natürlich der vorhandenen Sulfatmenge proportional ist. Die Reaktion kann sogar leicht vollständig verlaufen, wenn ein Überschuss von Schwefelsäure vor der Neutralisation vorhanden ist. Das Berylliumhydroxyd wurde in ein großes Gefäß übergeführt, mit einem Überschuss von verdünntem Ammoniak bedeckt und sodann mit Kohlendioxyd behandelt. Nachdem fast Sättigung eingetreten war, wurde mehr Ammoniak zugesetzt, das Kohlendioxyd abgestellt, worauf das Gefäß an einem warmen Orte stehen blieb und gelegentlich geschüttelt wurde. Die Flüssigkeit wurde von etwas ungelöstem Aluminiumhydroxyd abfiltriert und sodann mit einem Überschuss von Ammoniumsulfid behandelt, wie SCHEERER,¹ KRÜSS und MORAHT² vorgeschlagen hatten. Hierbei wurde stets eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages ausgefällt. Nachdem die Lösung einige Tage gestanden hatte, wurde sie filtriert, wobei besondere Sorgfalt darauf verwendet wurde, daß der schwarze Niederschlag stets mit ammoniumsulfidhaltiger Flüssigkeit in Berührung blieb. Die Lösung wurde sodann unter dauerndem Umrühren gekocht, bis nur noch wenig Ammoniak sich entwickelte und die Fällung vollständig war. Intensives Rühren war durchaus notwendig, da die körnige Masse sich schnell absetzte und heftiges Stossen verursachte, welches in keiner anderen Weise zu verhindern war. Das ausgefällte basische Karbonat wechselte dauernd in der Zusammensetzung entsprechend dem Fortschreiten der Fällung; das schliesslich entstehende Produkt hat die angenäherte Zusammensetzung



nach dem Trocknen über Schwefelsäure. Da es wenig in Wasser löslich ist, so kann niemals vollständige Fällung erzielt werden. Bei 100° verliert es ungefähr 4.50% Wasser und enthält ungefähr 44% Berylliumoxyd. Wie alle basischen Verbindungen des Berylliums, welche ich beobachten konnte, mit Ausnahme der Gruppe der Acetate, die später beschrieben wird, ist auch die Zusammen-

¹ Journ. prakt. Chem. [1] 27, 76.

² Ann. d. Chem. 262, 47.

setzung dieser Verbindung durchaus nicht bestimmt. Das Karbonat wurde zweimal in reiner Schwefelsäure aufgelöst und wieder aus Ammoniumkarbonat ausgefällt, wie bereits beschrieben. Nur wurde bei der Behandlung mit Ammoniumsulfid, die jedesmal erfolgte, kein weiteres schwarzes Sulfid mehr erhalten.

KAHLBAUMS „Berylliumhydrat“ enthielt merkliche Mengen von Aluminium und kleine Mengen Eisen. Es wurde dreimal als basisches Karbonat, gefällt genau wie oben beschrieben. Die kleine Menge des gelösten Eisens wurde durch Ammoniumsulfid ausgeschieden.

Das so erhaltene basische Karbonat wurde benutzt als Ausgangsmaterial für die Herstellung der reineren Salze für die Atomgewichtsbestimmungen. Sie enthielten geringe Mengen von Aluminium, waren aber von sonstigen Beimengungen frei.

Der Schwefelammoniumniederschlag.

KRÜSS und MORAHT legen besonderen Nachdruck auf die Entfernung des schwarzen Niederschlages, der gebildet wird durch Zusatz von Ammoniumsulfid zur Ammoniumkarbonatlösung. Sie führen auf die Entfernung dieses Niederschlages ihre niedrigen Resultate zurück. In der Tat wurde ihre Untersuchung in dieser Absicht unternommen. Nach den genannten Autoren¹ war der Niederschlag nicht auf Eisen zurückzuführen, denn er gab zwar ein schwarzes Sulfid aber ein weißes Hydroxyd. Sie versprachen weitere Untersuchungen. Es war KRÜSS und MORAHT offenbar unbekannt, daß SCHEERER am 15. Juli 1842² in Stockholm eine Mitteilung gelesen hatte, in der er dasselbe Verfahren zur Entfernung der kleinen Eisenmengen, die sich im Ammoniumkarbonat lösten, empfahl. Auch VAUQUELIN sprach in einem seiner früheren Artikel³ von der Schwierigkeit, die letzten Spuren Eisen zu entfernen, doch betonte er, daß dies möglich wäre durch Kaliumhydrosulfid; die Operation muß in Ammoniumkarbonatlösung vorgenommen werden.

Die Angelegenheit hatte für die mit dem Beryllium und seinen Verbindungen beschäftigten Chemiker nach dem Erscheinen der Mitteilung von KRÜSS und MORAHT ein gewisses Interesse, denn es schien zu folgen, daß, wenn ihre Feststellung über ein schwarzes

¹ *Ann. d. Chem.* 262, 47.

² *Journ. prakt. Chem.* [1] 27, 76; *Pogg. Ann.*, Sept. 1842.

³ *Allgem. Journ. d. Chem.* 1 595.

Sulfid und ein weißes Hydroxyd richtig wäre, eventuell ein neues Element vorhanden sein könnte. Da die Menge des Niederschlages nur gering war, so begann ich vor etwa drei Jahren bei dem ersten Teil meiner Untersuchung über Beryllium und bei den weiteren Arbeiten mit Beryll die kleinen Mengen des schwarzen Niederschlages, die sich bei jeder verarbeiteten Materialprobe ergaben, zu sammeln. Glücklicherweise liefs ich einige Zeitlang die wünschenswerte Entfernung des Ammoniumsulfats vor der Auflösung in Ammoniumkarbonat fort, so dafs die Filtration der ammoniakalischen Lösung nach der Ausfällung des Hydrats wegblieb. In dieser Weise wurde 1 g des schwarzen Niederschlages gesammelt und es zeigte sich bei der Analyse, dafs er aus einem Gemisch der Sulfide von Eisen und Zink bestand, hauptsächlich jedoch aus Zink. Beim vorsichtigen Zusatz von Ammoniak unter Vermeidung eines Überschusses entstand ein Niederschlag, der in geringen Mengen weifs zu nennen war, während bei Zusatz von Ammoniumsulfid das schwarze Eisensulfid sogleich vorherrschte. Mehr als $\frac{1}{2}$ g Zinkoxyd wurde in reinem Zustande abgeschieden aus einigen Kilogrammen Beryll. Ich glaube, dafs die Gegenwart von Zink in Beryll bisher noch nicht bemerkt worden ist.

Das „Berylliumhydrat“ wurde gleichfalls sorgfältig geprüft und auch in diesem die Gegenwart von Zink, wenngleich in sehr geringen Mengen, nachgewiesen. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs dieses Material in alkalischer Lösung gewaschen worden ist, wodurch natürlich der gröfsere Teil des Zinks entfernt werden mufste.

Berylliumchlorid.

Es herrscht allgemeine Übereinstimmung darüber, dafs Atomgewichtsbestimmungen, die auf der Analyse von Metallhalogeniden basieren, zu den genauesten Bestimmungen gehören, und es ist sehr wünschenswert, das Äquivalent des Berylliums aus dem reinen Chlorid zu bestimmen. Leider jedoch hat dieses Eigenschaften, die die Aufgabe ausserordentlich schwierig machen, da es sofort von den geringsten Spuren Wasser angegriffen wird und nach NILSON und PETTERSEN¹ und HUMPEDGE² auch das Glas angreift. Bei meinen früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand hatte ich gehofft, imstande zu sein, das Chlorid in derselben Weise reinigen zu können,

¹ *Ann. chim. phys.* [5] 14, 426.

² *Proc. Roy. Soc.* 39, 1.

wie RICHARDS¹ das Magnesiumchlorid reinigte, nämlich durch Verdampfen eines Gemisches von Chlorberyllium und Chlorammonium in einem vollkommen trockenen Strome von Chlorwasserstoffsäure und Absublimieren des Ammoniumchlorids. Frühere Versuche zeigten, daß das Ammoniumchlorid die Zersetzung des Berylliumchlorids verhindert, und daß man ein trocknes Gemisch erhalten kann, das nur wenig oder garnicht zersetzt ist. Beim Erhitzen sublimieren die beiden Stoffe jedoch zusammen bei ungefähr 235° und eine Trennung konnte nicht erreicht werden, trotzdem der Schmelzpunkt des Berylliumchlorids nach CARNELLEY² zwischen 858° und 890° liegt. Wenn das Gemisch in Luft getrocknet und erhitzt wird, so sublimiert das Ammoniumchlorid allein fort und das Berylliumoxyd bleibt in so leichter und federiger Form zurück, daß es mit jedem Luftzuge fortfliegt.

Normales Chlorid, Bromid und Jodid wurden zuerst von WÖHLER³ durch Erhitzen eines Gemisches von Oxyd mit Kohle in einen geeigneten Gasstrome und Sublimation des Produktes dargestellt. Das Chlorid war auch aus dem Metalle selbst von NILSON und PETTERSEN durch Sublimation in trockenem Salzsäuregas dargestellt worden. LEBEAU⁴ hat neuerdings das Jodid aus dem Karbid in ähnlicher Weise gewonnen. Chlorid und Jodid des Berylliums haben ganz ähnliche Eigenschaften; das Bromid ist bisher nur wenig untersucht worden. Alle Halogenverbindungen werden durch Wasser heftig angegriffen unter Entwicklung der entsprechenden Säure, wodurch die Existenz von AWDEJEWS Chlorid $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sehr unwahrscheinlich wird. Die Chloridlösung verhält sich wie eine starke Säure, löst reichlich Karbonate und verliert beim Verdampfen Salzsäure. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder im Vakuum über Schwefelsäure erhielt ich stets basische Verbindungen. Ich habe viele Analysen dieser basischen Chloride ausgeführt, doch stimmten niemals zwei Produkte in ihrer Zusammensetzung überein und niemals wurde eine kristallinische Struktur beobachtet. Beim Erhitzen auf hohe Temperaturen erhält man das reine Oxyd, doch scheint stets eine geringe Menge von wasserfreiem Chlorid zu sublimieren, sobald die letzten Wasserspuren entfernt sind. Einige neuere Versuche haben in mir ernste Zweifel aufkommen lassen

¹ *Z. anorg. Chem.* 13, 92.

² *Phil. Mag.* [5] 18, 21.

³ *Ann. d. Phys.* 13, 577.

⁴ *Compt. rend.* 126, 1272.

über die Zulässigkeit der Schlüsse von NILSON und PETTERSEN, sowie von HUMPEDGE über die Einwirkung von Berylliumchlorid auf Glas, besonders auf Jenaer oder hartes Kaliglas. In beiden Sorten habe ich das Chlorid von einer Stelle zur anderen mehrfach sublimieren können, ohne daß die geringste Wirkung wahrzunehmen war, solange jede Feuchtigkeit ausgeschlossen blieb. Sobald aber auch nur eine Spur Feuchtigkeit dazutrat, bildete sich ein dünner Überzug von Oxyd, der leicht als eine Korrosion betrachtet werden konnte und der dem Glase hartnäckig anhaftete.

Berylliumsulfat.

Beryllium bildet zwei normale Sulfate: $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die bestimmte Zusammensetzung besitzen, wenn sie unter geeigneten Bedingungen hergestellt sind. Wie an anderer Stelle demnächst berichtet werden wird, scheint das Sulfat $\text{BeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ das KLATZO¹ beschrieben hat, nicht zu existieren und es ist auch zweifelhaft, ob das wasserfreie Sulfat BeSO_4 jemals in reinem Zustande dargestellt worden ist. Das jetzt angenommene Atomgewicht des Berylliums basiert auf Analyse des Tetrahydrats. Das Dihydrat entsteht aus dem Tetrahydrat durch Erhitzen auf 100° ; es ist in trockener Luft scheinbar auch unterhalb dieser Temperatur stabil. Es war ein Zwischenprodukt bei der Untersuchung von NILSON und PETTERSEN sowie KRÜSS und MORAHT, und würde ein zweites Verhältnis für die Bestimmung des Äquivalents gegeben haben.

Im ersten Teile der vorliegenden Untersuchung zeigte es sich, daß es nicht möglich war, das normale Tetrahydrat über Phosphor-pentoxyd zu trocknen, wie es KRÜSS und MORAHT getan haben, da das Material langsam aber dauernd einen Gewichtsverlust erlitt. Es konnte kein absolut fester Punkt aufgefunden werden, bei dem das Salz gerade die Zusammensetzung des Tetrahydrats besaß, obwohl die gepulverten Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur und Druck im lufttrockenen Zustande vollkommen stabil sind. Unter diesen Verhältnissen sind sie wahrscheinlich der angenommenen Formel so nahe, wie die meisten wasserhaltigen Salze es sind. NILSON und PETTERSEN scheinen diese Tatsache erkannt zu haben, denn sie machten keinen Versuch, ihr luftgetrocknetes Material anders als durch Pressen zwischen Fließpapier zu trocknen. Um die Instabilität des Tetrahydrats noch deutlicher zu zeigen, führte ich eine Reihe von

¹ *Zeitschr. f. Chem.* 12, 129; *Journ. prakt. Chem.* 106, 233.

Tensimeterversuchen aus. Gegen Phosphorpentoxyd als Trockensubstanz zeigt das Tetrahydrat einen Druck von 20 mm Olivenöl bei 20°, und dieser Druck nimmt mit steigender Temperatur rapide zu. Der Druck im Tensimeter wurde mehrfach ausgeglichen und der Versuch wiederholt.

WEEREN¹ konstatierte, daß $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{3}$ seines Wassers bei 35° verliert, während das Dihydrat, welches für alle gewöhnlichen Zwecke bei 100° stabil ist, sein Kristallwasser sehr langsam verliert, wenn es dauernd auf dieser Temperatur gehalten wird. Ich bin niemals imstande gewesen, das gleiche Äquivalent zu erhalten aus dem Gewicht des angewandten $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und dem Gewicht des daraus entstandenen $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Man sollte natürlich vermuten, daß KRÜSS und MORAHT, welche ihr Salz zuerst trockneten, um die ersten 2 Mol. Wasser vor dem Glühen langsam zu entfernen, zu dem gleichen Resultat gekommen wären. Diese Tatsache selbst sollte auch, wenn andere Beweise für die konstante Zusammensetzung fehlen, die Anwendung beider Salze für Atomgewichtsbestimmungen in Frage stellen.

Um die Untersuchungen früherer Forscher über das Sulfat zu wiederholen, bereitete ich eine Quantität sehr reines Salz durch Auflösung des erwähnten Karbonats in Chlorwasserstoffsäure und Behandlung nach der Methode von HAVENS² zur Entfernung etwa noch vorhandenen Aluminiums. Im Laufe dieser Untersuchung wurde gefunden, daß, wenn die filtrierte gesättigte Lösung in dem Salzsäure-Äthergemisch abgekühlt oder übersättigt wurde, eine Menge schöner weißer Kristallnadeln sich bildete, die von der Mutterlauge ohne Hilfe von Filtrierpapier durch einen BÜCHNERSchen Trichter getrennt werden konnten. Diese Kristalle enthielten alle Bestandteile der Lösung: Berylliumchlorid, Chlorwasserstoffsäure, Äther und Wasser. Ihre genaue Zusammensetzung ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden. Da sie aber ein weiteres Mittel zur Reinigung zu bieten scheinen, so wurde das ganze bei der Darstellung der Sulfate erforderliche Berylliumchlorid durch diese Form hindurchgeführt. Setzte man die Kristalle der Luft aus, so trat Zersetzung unter Abgabe von Äther und Chlorwasserstoff ein. Das gereinigte Material wurde in überschüssigem Ammoniumkarbonat gelöst, die Lösung gekocht, das Beryllium gefällt und frei von Chloriden und Ammoniak

¹ *Ann. d. Phys.* 92, 124.

² *Z. anorg. Chem.* 15, 18.

gewaschen. Das gebildete Karbonat löste ich in geringem Überschuß sorgfältig gereinigter Schwefelsäure. Bei der Verdampfung der Lösung erhielt ich Kristalle von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, die viermal aus Wasser umkristallisiert wurden, wobei sie jedesmal mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurden. Die so erhaltenen Kristalle löste ich in reinem Wasser, dampfte die Lösung bis zum Kristallisationspunkt ein und goß die viskose Masse in einen großen Überschuß von starkem Alkohol. Zuerst bildete sich kein Niederschlag, sondern eine milchige, scheinbar kolloidale Lösung, aus der über Nacht das Beryllium fast vollständig auskristallisierte. Diese Operation wurde nochmals wiederholt und die so erhaltenen Kristalle in sorgfältig gereinigtem Wasser gelöst, die Lösung verdampft und gestört kristallisiert, worauf die lufttrockenen Kristalle gepulvert und für die Äquivalentgewichtsbestimmung und die bereits erwähnten Versuche benutzt wurden. Bestimmungen wurden ausgeführt an lufttrockenem Sulfat und an Sulfat, welches eine kurze Zeit über Phosphorpentoxyd gestanden hatte. Das Sulfat wurde in einen Platintiegel hineingewogen, bei 100° getrocknet, nochmals gewogen, bei allmählich steigender Temperatur in einem JANNASCHSchen Gefäß weiter getrocknet, bis der Rest von Wasser und das meiste Schwefeltrioxyd entfernt war; sodann wurde es auf dem Gebläse erhitzt, bis alles Schwefeltrioxyd ausgetrieben war. Hierzu war eine sehr hohe Temperatur erforderlich und die Entfernung des Schwefeltrioxyds gelang nicht vollständig mit dem hier zur Verfügung stehendem Gebläse, wenn der Platintiegel zum Schutze in einen zweiten Tiegel hineingestellt war. Glücklicherweise jedoch haftete das aus dem Sulfat entstandene Oxyd nicht im mindesten am Platintiegel. Das schließliche Gewicht des Tiegels wurde deswegen gewonnen durch Bestimmung des Gewichtes des Oxyds. NILSON und PETTERSEN sowie KRÜSS und MORAHT glühten Platin direkt im Gebläse ohne deswegen eine Korrektur zu erwähnen. Es scheint jedoch, daß KRÜSS und MORAHT eine solche Korrektur anwandten, denn sie sprechen davon, daß das Gewicht des als Tara benutzten Platintiegels vermindert werden mußte, um den bei der Analyse benutzten Tiegel auszubalancieren. Sie benutzten so große Materialmengen, daß dieser Fehler bei ihren Resultaten nicht bedeutend ins Gewicht fällt.

Es schien nicht notwendig zu sein, detaillierte Angaben über die Art der Ausführung der Analysen zu machen: Es wurden jedoch alle Vorsichtsmaßregeln berücksichtigt, wie in den folgenden Analysen beschrieben ist:

Die Resultate bei den Analysen der Sulfate ergaben Atomgewichte von 9.18—9.36. Die Quellen möglicher Fehler waren so zahlreich, daß ich zu den erhaltenen Ergebnissen kein Vertrauen hatte und sie in das Schlufsergebnis nicht mit aufnahm. Die Untersuchung ist beschrieben worden wegen ihrer Beziehungen zu den Untersuchungen anderer Autoren und um nochmals die Aufmerksamkeit auf die wahrscheinlichen Fehlerquellen zu richten, die sich eröffnen, wenn man ein wasserhaltiges Salz als Basis für die Bestimmung von Atomgewichten wählt. Leider waren bis in die jüngste Zeit andere Salze beim Beryllium nicht zugänglich.

II. Bestimmung des Atomgewichtes.

Seitdem die letzte Bestimmung des Atomgewichtes von Beryllium von KRÜSS und MORAHT im Jahre 1890 ausgeführt ist, sind zwei wasserfreie Verbindungen des Berylliums entdeckt worden, die für eine Neubestimmung dieser Konstanten besonders geeignet sind, nämlich das Acetylacetonat und das basische Acetat. Das erstere hat den Nachteil, den auch alle früher benutzten Verbindungen des Berylliums zeigten, daß es nur eine geringe Menge Beryllium enthält; zwar nur eine wenig geringere Menge als das Sulfat, aber jede Änderung im Prozentgehalt des Berylliumoxyds verdoppelt sich im Atomgewicht. Das basische Acetat enthält glücklicherweise eine wesentlich größere Menge Beryllium und in dieser Beziehung nähert es sich dem Chlorid. Beide sind gut kristallisiert und sublimierbar, wodurch sie sich auch zu einer sehr vollständigen Trennung des Berylliums von anderen Elementen eignen, die bei der Bestimmung stören könnten. Das basische Acetat, eine Verbindung mit sehr ungewöhnlichen Eigenschaften, die nur bei dem Beryllium zu finden ist, scheint für den angegebenen Zweck besonders geeignet zu sein.

Eigenschaften und Analyse des Berylliumacetylacetonats.

Eigenschaften:

Berylliumacetylacetonat wurde zuerst dargestellt von COMBES¹, der auch das Acetylaceton selbst entdeckte² und viele sehr interessante metallische Derivate dieser Verbindung. Das Salz wird am

¹ *Compt. rend.* 119, 1221.

² *Compt. rend.* 103, 814.

einfachsten dargestellt durch die Einwirkung von Berylliumkarbonat oder -Hydroxyd auf Acetylaceton. Es ist eine vollständig weisse, kristallisierte Substanz, die in kaltem Wasser wenig löslich, stärker löslich in heissem Wasser ist und die durch siedendes Wasser unter Abgabe von Acetylaceton und Ausfällung von Berylliumhydroxyd zersetzt wird. Es ist stark löslich in Alkohol und kristallisiert aus diesem Lösungsmittel leicht in rhombischen Platten, die sich wesentlich von den Kristallen des analogen Aluminiumsalzes unterscheiden. Löslich ist es gleichfalls in Benzol, Toluol, Xylol, Naphta und allen Petroleumdestillaten, Chloroform, Terpentin, Methylalkohol, Amylalkohol, Äther, Äthylacetat, Aceton, Schwefelkohlenstoff und allen anderen Lösungsmitteln, die mir zur Verfügung standen. Es schmilzt bei 108° und siedet bei 270° ohne Zersetzung.¹ Es sublimiert ziemlich leicht mehrere Grade unter seinem Siedepunkt und beginnt sogar unterhalb des Siedepunktes von Wasser zu sublimieren. Die sublimierten Kristalle sind leicht und flockig und ähneln ausserordentlich den Schneeflocken. In Säuren löst sich das Salz, wobei Acetylaceton frei wird.

Darstellung des Materials.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurden zwei verschiedene Materialproben dargestellt.

1. Basisches Berylliumkarbonat, in der bereits angegebenen Weise aus Beryll dargestellt, wurde sorgfältig mit ammoniakfreiem Wasser gewaschen, bis es durchaus keine Sulfate mehr enthielt, und dann wurde es noch feucht mit frisch destilliertem KAHLBAUMSchen Acetylaceton behandelt. Es entwickelte sich langsam Kohlendioxyd und das unlösliche Berylliumacetylacetonat blieb zurück. Dieses wurde gepulvert, mit reinem Wasser zur Entfernung überschüssigen Acetylacetons gewaschen und dann in frisch destilliertem absolutem Alkohol gelöst und zur Entfernung von unverändertem Karbonat filtriert. Die klaren plattenförmigen Kristalle waren farblos, sie wurden nochmals pulverisiert, mit Wasser gewaschen, in absolutem Alkohol gelöst und wieder auskristallisiert. Diese Operation wurde noch ein drittes Mal wiederholt. Die Mutterlauge wurde jedesmal verworfen. Die so erhaltenen Kristalle waren vollständig frei von Eisen und nicht der geringste Aluminiumchloridrückstand konnte

¹ COMBES, *Compt. rend.* 119, 1222.

nach HAVENS Trennungsmethode¹ erhalten werden. Die Kristalle wurden gepulvert und mehrere Stunden im Luftbad getrocknet. Sodann wurden sie in eine Retorte von Jenaer Glas mit Vorlage aus dem gleichen Material gebracht und in einem Strome von trockenem Kohlendioxyd ziemlich tief unter ihrem Siedepunkt sublimiert. Die Retorte wurde gleichmäÙig in einen auf 230° erhitzten Bade von Harz erwärmt und der Hals der Vorlage wurde mit einem Stück Seidengaze bedeckt, durch welches nur das Kohlendioxyd passieren konnte. Das vollkommen weiÙe, leichte und fedrige Acetylacetonat wurde wieder in den frisch gereinigten Apparat hineingebracht, geschmolzen und nochmals sublimiert. Die sublimierten Kristalle wurden bis zu ihrer Benutzung über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt.

2. KAHLBAUMS „Berylliumhydrat“, welches eine geringe Menge Eisen und etwas Aluminiumhydroxyd enthielt, wurde direkt mit Acetylaceton behandelt. Es trat sofort die rötliche Farbe des Eisensalzes auf und der Hauptteil des Berylliumhydroxyds wurde in Acetylacetonat verwandelt. Einiges Aluminiumhydroxyd wurde gleichfalls in das Aluminiumacetylacetonat übergeführt, im Gegensatz zu URBAIN und DEBIERNE² die feststellten, daÙ das Aluminiumsalz aus dem Hydroxyd nicht leicht zu gewinnen ist. Das Acetylacetonat wurde in Alkohol gelöst, filtriert und kristallisiert, wobei die Mutterlauge verworfen wurde, welche fast die ganze Menge des Eisens und Aluminiums enthielt. Die tiefrote Farbe des Eisensalzes ist eine sehr empfindliche Probe für die Gegenwart von Eisen; selbst in den kleinsten Spuren in einem sonst scheinbar ganz reinem Berylliumkarbonat konnte es durch die gelbliche Färbung des Acetylacetonats nachgewiesen werden. Die noch etwas gefärbten Kristalle wurden gepulvert und mit Wasser gewaschen, in dem das Eisensalz viel löslicher ist; sodann wurden sie nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Diese Operation wurde wiederholt, bis Kristalle erhalten wurden, die in absoluten Alkohol eine klare farblose Lösung gaben. Diese Kristalle wurden dreimal, wie bei dem oben beschriebenen Verfahren umkristallisiert, sodann getrocknet und wiederholt sublimiert. Eine Andeutung für irgend eine Verunreinigung konnte nicht gefunden werden.

¹ *Z. anorg. Chem.* 16, 15—18.

² *Compt. rend.* 129, 302—305.

Die Analysen.

Die Analysen wurden in Platintiegeln ausgeführt, ohne daß das Material aus einem Gefäß in ein anderes gebracht wurde. Die Tiegel waren einige Stunden in einem etwas Chlor enthaltendem Strome von Chlorwasserstoff erhitzt worden, um das Eisen zu entfernen. Sodann wurden sie in geschmolzenes saures Kaliumsulfat getaucht, gereinigt und schliesslich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gekocht. Aufbewahrt wurden die Tiegel in leichten Wägeschälchen von geeigneter Grösse, die unten eine Porzellanplatte enthielten, so daß die Tiegel noch warm in die Schälchen hineingebracht werden konnten ohne Gefahr für die letzteren. Mit jedem Platintiegel wurde ein Platinkonus gewogen. Vor jeder Wägung wurden Schälchen nebst Inhalt in einen Exsikkator über Phosphor-pentoxyd gesetzt, der so konstruiert war, daß die Schälchen geschlossen werden konnten, bevor sie herausgenommen wurden und daß die Luft des Exsikkators, die stets nach dem Öffnen etwas Feuchtigkeit enthält, durch vollkommen trockene Luft ersetzt werden konnte, bevor die Tiegel abgekühlt waren. Die Tiegel wurden warm in den Exsikkator gesetzt, ausgenommen bei der ersten Wägung des Acetylacetonats. Berylliumacetylacetonat ist nicht hygroskopisch, ebensowenig ist das Oxyd, obgleich NILSON und PETTERSON¹ scheinbar die entgegengesetzte Erfahrung gemacht hatten. Trotzdem wurde jede Vorsichtsmafsregel angewandt, um die Bedingungen bei der Wägung so gleichartig wie nur irgend möglich zu machen. Wie bereits erwähnt, wurden alle Wägungen nach der Substitutionsmethode ausgeführt und zwar gegen eine Tara, die aus demselben Material von gleicher Gestalt und wenig gröfserer Masse bestand, und die in derselben Weise behandelt worden war, wie die Wägeschälchen nebst Inhalt, gegen welche sie gewogen wurden. Der zur Tara gehörende Tiegel wurde nicht auf dem Gebläse geglüht.

Nachdem die Wägeschälchen mit den leeren Tiegeln und Konussen einige Stunden im Exsikkator gestanden hatten, wurden sie geschlossen, herausgenommen, in den Wagekasten gesetzt und nach halbstündigem Stehen gewogen. Das Acetylacetonat wurde dann in die Tiegel gebracht, das Ganze wieder in den Exsikkator gesetzt, in dem es mindestens 12 Stunden stehen blieb, worauf die Gläser wieder geschlossen, herausgenommen und gewogen wurden. Bei

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1451.

den zweiten Wägungen wurde niemals ein weiterer Gewichtsverlust konstatiert.

Die Tiegel wurden sodann aus dem Wägegläschen herausgenommen und zum Teil mit frisch destillierter reiner Salpetersäure beschickt, die beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ. Das Acetylacetonat löste sich zu einer vollständig farblosen Lösung, die mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt wurde, welches durch einen Zinnkühler destilliert und im Platin aufbewahrt war. Die gefüllten Tiegel setzte ich sodann in eine kleine Platinschale in ein Luftbad von 50° . Es wurde 24—48 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und der Tiegel während dieser Zeit noch einmal mit Wasser beschickt. Während des Erhitzens verdampfte das Acetylaceton fast vollständig; bei irgend welcher beträchtlichen Temperaturerhöhung griff die Salpetersäure das freie Acetylaceton an, wobei dies unter Schäumen zersetzt wurde, so daß stets die Bestimmung verloren ging. Wenn die Temperatur sorgfältig reguliert wurde, so kam keine Störung vor. Nach Entfernung des Acetylacetons wurde die Temperatur weitere 48 Stunden auf 100° erhöht, wobei der größte Teil der zurückbleibenden Flüssigkeit verdampfte und ein klares syrupartiges Nitrat von basischem Charakter zurückblieb.

Perforierte Platinkonusse vom vorher bestimmten Gewicht und von solcher Größe und Gestalt, daß sie genau in die Tiegel hineinpaßten, wurden dann in umgekehrter Stellung in die Tiegel hineingebracht und die Temperatur hierauf für mehrere Stunden auf 175° erhöht. Die Anwendung dieser Konusse schien ratsam zu sein wegen einer Beobachtung bei einem vorläufigen Versuch, daß die letzten Spuren von Wasser, aus der viskosen Masse in kleinen Bläschen entwichen und beim Platzen durch Verspritzen vielleicht einen Verlust verursachen konnten. Die inneren Flächen der Konusse zeigten hiervon allerdings keine Spuren, als sie später entfernt wurden. Das Erhitzen auf 175° führte das Nitrat in eine poröse weiße, feste Masse über, aus der bereits mehr als 75% der dem vorhandenen Beryllium äquivalenten Salpetersäure entwichen waren. Der Tiegel wurde dann in ein JANNASCHSches Gefäß auf ein Platindreieck gebracht und auf einem Bunsenbrenner langsam erhitzt, um die letzten Spuren des Nitrats zu zerstören. Dies geschah bei niedrigerer Temperatur, so daß jede Gefahr eines Materialverlustes ausgeschlossen war. Tiegel und Inhalt wurden schließlich in einen

zweiten Platintiegel hineingesetzt, wie BRAUNER¹ empfohlen hatte, um einen Gewichtsverlust des Tiegels selbst zu vermeiden, der, wie BEILSTEIN² und HALL³ gezeigt haben, leicht stattfindet, und das Ganze sodann bei heller Rotglut auf dem Gebläse geglüht, bis Tiegel nebst Inhalt keinen weiteren Gewichtsverlust zeigten.

Korrekturen.

Alle Gewichte wurden auf das Vakuum korrigiert; an den Gewichten des Berylliumoxyds wurden auch für okkludierte Gase die notwendigen Korrekturen angebracht.

Spezifisches Gewicht.

Unerwartete Schwierigkeiten zeigten sich bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Berylliumacetylacetonats, da keine Flüssigkeit gefunden werden konnte, in der es unlöslich war. Sehr wenig löslich war es in Wasser bei 20° und es wurde deswegen nötig, das spezifische Gewicht in einer wässrigen Lösung des Salzes selbst bei dieser Temperatur zu bestimmen. Dieses war zwar nicht ganz nach Wunsch, doch wurden Resultate erhalten, die von dem wirklichen Werte nur wenig entfernt waren, so daß in die folgenden Gewichtskorrekturen nur ein Fehler hineinkam, der zu vernachlässigen war. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des mit Berylliumacetylacetonat gesättigten Wassers wurde das Pyknometer bis zu einer bestimmten Marke gefüllt und ebensolange evakuiert wie bei der endgültigen Bestimmung des spezifischen Gewichtes des festen Stoffes. Acetylacetonat schied sich nicht aus; das Pyknometer wurde dann wie gewöhnlich gefüllt und sein Gewicht bestimmt. Als Mittelwert von gut übereinstimmenden Zahlen wurde erhalten das spezifische Gewicht des Berylliumacetylacetonats zu 1.168, bezogen auf Wasser von 4°. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Berylliumoxyds bedarf keiner weiteren Erörterung. KRÜSS und MORAHT erhielten den Wert 2.9644,⁴ ich selbst fand das spezifische Gewicht zu 2.9640, bezogen auf Wasser von 4°.

¹ *Journ. Chem. Soc.* 81, 1249.

² *Chem. Centrbl.* 1880, 614.

³ *Journ. Am. Chem. Soc.* 22, 496.

⁴ *Ann. Chem.* 262, 57.

Okkludierte Gase.

RICHARDS¹ hat gezeigt, daß Oxyde, die durch Glühen von Nitraten hergestellt sind, okkludierten Stickstoff und gewöhnlich auch Sauerstoff enthalten. Berylliumoxyd bildet keine Ausnahme von dieser Regel, aber bei der hier stattfindenden sehr langsamen und allmählichen Zersetzung des Nitrats waren die Bedingungen zur Entfernung dieser Gase besonders günstig. Beim Lösen in starker Schwefelsäure entwickelte sich auf jedes Gramm Berylliumoxyd 0.35 ccm Gas, von dem fast genau $\frac{1}{3}$ in alkalischer Pyrogallol-Lösung löslich war. Es wurde deswegen an den erhaltenen Gewichten eine Korrektur von 0.00047 g pro Gramm Berylliumoxyd angebracht.

Analysen.

Nr. des Versuches	Angew. $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ in g	Gefunden BeO in g	Gefunden BeO in %	Äquivalent von BeO
1	2.62245	0.31798	12.125	25.142
2	3.28037	0.39757	12.119	25.129
3	2.68993	0.25286	12.099	25.081
4	2.41401	0.29233	12.109	25.105
5	1.61353	0.19554	12.118	25.127
6	1.39714	0.16905	12.100	25.083
7	1.85023	0.22419	12.117	25.122

Mittel: 25.113

Die Analysen 1, 2, 3, 4 und 5 waren mit Präparat 1, die Analysen 6 und 7 mit Präparat 2 ausgeführt.

Die Eigenschaften und die Analyse des basischen Berylliumacetats.

Eigenschaften:

Diese einzig dastehende und interessante chemische Verbindung scheint eine besondere Eigentümlichkeit des Berylliums zu sein. Sie wurde entdeckt von URBAIN und LACOMBE im Jahre 1901² und LACOMBE³ stellte ein Jahr später das basische Formiat, Propionat,

¹ *Am. Chem. Journ.* 20, 702.² *Compt. rend.* 133, 874.³ *Compt. rend.* 134, 772.

Butyrat, Isobutytrat und Isovalerianat von demselben Typus dar. Da das Formiat die größte Menge Beryllium enthält, würde es zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes sehr gut geeignet sein, leider aber sublimiert es bei einer so hohen Temperatur und kondensiert sich infolgedessen so schnell, daß es nur außerordentlich schwierig zu reinigen ist, besonders da es sich sehr leicht zersetzt, sogar unter sehr reduziertem Druck bei der zur Sublimation erforderlichen Temperatur. Das basische Acetat dagegen hat Eigenschaften, die es für eine sehr vollständige Reinigung geeignet machen und enthält auch fast eine zweimal so große prozentische Menge Beryllium als irgend eine andere bisher zur Bestimmung des Atomgewichtes benutzte Substanz.

Basisches Berylliumacetat. $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ schmilzt bei 283° — 284° und siedet bei 330° — 331° (URBAIN und LACOMBE); es sublimiert leicht ohne Zersetzung. In Wasser ist es fast unlöslich, wird jedoch durch kaltes Wasser langsam, schnell durch warmes Wasser hydrolysiert, sodann löst es sich auf. Unverändert ist es leicht löslich, in absolutem Alkohol und in Chloroform sowie auch in allen beim Acetylacetonat erwähnten Lösungsmitteln. Gleichfalls löst es sich in Essigsäureanhydrid und Eisessig. Obgleich das Acetat eine basische Verbindung ist, läßt sich die Eisessiglösung mit Salzsäure sättigen, ohne daß eine Veränderung eintritt. Das normale Salz hat sich nicht darstellen lassen. In trockener Luft wird die Verbindung nicht verändert; durch gewöhnliche Säuren wird Essigsäure freigemacht, wahrscheinlich durch Einwirkung des in ihnen enthaltenen Wassers. Das Salz ist in kochendem Eisessig erheblich mehr löslich als in kaltem und kann infolgedessen aus diesem Lösungsmittel leicht umkristallisiert werden. Beim Abkühlen scheidet es sich aus der siedenden Eisessiglösung in kleinen glitzernen Körnern ab, die unter dem Vergrößerungsglas als fast vollständige Oktaeder erscheinen.

Darstellung des Materials.

1. Das in der bereits beschriebenen Weise dargestellte basische Berylliumkarbonat aus KAHLBAUMS „Hydrat“ wurde in reiner konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Äther versetzt und die geringe in der Lösung noch enthaltene Menge von Aluminium nach der Methode von HAVENS¹ abgeschieden. Das reine Chlorid wurde

¹ *Z. anorg. Chem.* 16, 15—18; *Journ. Sci.* [4] 111—114.

durch Ammoniak gefällt, das Hydrat in Ammoniumkarbonat gelöst, die Lösung mit Ammoniumsulfid versetzt, eine Zeitlang hingestellt, filtriert und gekocht, bis das Karbonat ausfiel. Das so hergestellte Karbonat wurde sorgfältig mit gut gereinigtem Wasser gewaschen und in einem Überschuss von frisch destilliertem „Eisessig KAHLBAUM“, der beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ, gelöst. Der überschüssige Eisessig wurde dann unter fortwährendem Umrühren weggekocht mit Hilfe eines Bunsenbrenners, der mit der Hand unter der Porzellanabdampfschale gehalten wurde. Den Rückstand trocknete ich, setzte einen grossen Überschuss von Eisessig dazu und kochte. Es fand sogleich Lösung statt und beim Abkühlen kristallisierte das basische Salz in kleinen glänzenden Oktaedern aus, die in der Masse gestossenem Zucker ähnelten. Die Mutterlauge wurde verworfen und die Kristalle mit kaltem Eisessig gewaschen. Sie wurden noch zweimal in heissem Eisessig gelöst und aus kaltem Eisessig auskristallisiert, wobei die Mutterlauge und Waschwasser wie vorher verworfen wurden. Das so erhaltene basische Acetat wurde zur Entfernung aller überschüssiger Säuren bei 150° getrocknet. Sodann wurde es zweimal in Jenaer Glas unter einem Druck von 250 mm in einem Strome wasserfreier und kohlensäurefreier Luft sublimiert. Erhitzt wurde hierbei durch ein Bad von Zylinderöl, dessen Temperatur auf 290° gehalten wurde. Das so gewonnene vollkommen weisse Produkt wurde über Phosphorpentoxyd bis zur Benutzung aufbewahrt.

Eine zweite Acetatprobe wurde in nur wenig abweichender Weise dargestellt. Sie wurde bei normalem Druck sublimiert und das Bad hierbei auf 305° — 310° erhitzt.

Analyse des basischen Acetats.

Die Methode zur Analyse des basischen Acetats war fast identisch mit der für das Acetylacetonat benutzten. Die Anfangstemperatur betrug jedoch 70° , da die zersetzende Wirkung der Salpetersäure nicht weiter zu fürchten war. Bei dieser Temperatur ehtwich die meiste Essigsäure; um aber sicher zu sein, dass kein unzersetztes Acetat zurückbliebe, wurde noch zweimal konzentrierte Salpetersäure zugesetzt und die Verdampfung wiederholt. Das basische Acetat löste sich leicht in Salpetersäure zu einem farblosen Nitrat.

Korrekturen.

Das spezifische Gewicht des basischen Berylliumacetats wurde bestimmt in Gasolin, in dem es weniger löslich ist als in einer anderen der untersuchten Flüssigkeit. Leider ist es auch in dieser Flüssigkeit ein wenig löslich, da 50 ccm 0.054 g aufnehmen. Deswegen wurde das Gasolin zunächst mit dem basischen Acetat gesättigt, bevor sein eigenes spezifisches Gewicht bestimmt wurde. Gut übereinstimmende Resultate lieferten für das spezifische Gewicht des basischen Berylliumacetats $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ den Wert 1.362. Eine Bestimmung der Gase, die in dem aus dem basischen Acetat entstandenen Oxyd enthalten waren, stimmte mit den Bestimmungen beim Acetylacetonat überein. In der Tat ist die angegebene Zahl das Mittel aus verschiedenen Versuchen an beiden Stoffen. Die erhaltene Gasmenge wechselte von 0.32—0.39 ccm per g Oxyd. Es waren also 0.00047 g Gase pro g BeO okkludiert.

Proben des erhaltenen Oxyds, sowohl aus dem Berylliumacetylacetat, als auch aus dem basischen Acetat wurden in reiner Chlorwasserstoffsäure gelöst und an Prof. CHARLES C. HUTSCHINS vom Bowdoin-College gesandt, der sich freundlichst bereit erklärte, sie mit den speziellen spektroskopischen Apparaten, die ihm zur Verfügung stehen, zu untersuchen. Er berichtete, daß die Proben absolut frei von Eisen und Aluminium waren und daß er nicht imstande war, irgend eine andere Verunreinigung aufzufinden. Für die freundlichst übernommene Untersuchung erlaube ich mir, ihm meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Analysen des basischen Berylliumacetats.

Nr. des Versuches	Angewandt $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ in g	Gefunden BeO in g	Gefunden BeO in %	Äquivalent von BeO
1	1.89291	0.46788	24.717	25.139
2	1.47931	0.36534	24.703	25.111
3	1.09012	0.26911	24.686	25.097
4	1.35642	0.33493	24.692	25.105
5	1.56787	0.38715	24.693	25.106
6	1.34465	0.33204	24.693	25.106
7	2.61484	0.64630	24.716	26.137
8	2.67721	0.66109	24.693	25.107
9	3.11534	0.76930	24.693	25.107

Mittel: 25.113

Die Analysen 1—6 waren mit Präparat 1, die übrigen mit Präparat 2 ausgeführt.

Atomgewicht von Beryllium.

O = 16, H = 1.008, C = 12.01.

Berechnet aus den Analysen des Acetylacetonats	Berechnet aus den Analysen des basischen Acetats
9.142	9.139
9.129	9.111
9.081	9.097
9.105	9.105
9.127	9.106
9.083	9.106
9.122	9.137
Mittel: 9.113 ± 0.0059	9.107
	9.107
	Mittel: 9.113 ± 0.0033

Be = 9.113 ± 0.0043.

New Hampshire, College Durham, N. H.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1904.

Die Oxyde des Platins.

Von

LOTHAR WÖHLER.

Das Thema und seine Behandlung. Es war den bisherigen Versuchen, das für unoxydierbar gehaltene „Edelmetall“ Platin durch Sauerstoff oder Luft in Oxyd zu verwandeln, sowohl gelungen, Platinmohr, die Form feinst verteilten Platins, zu oxydieren,¹ als auch den grauen zusammenhängenden Platinschwamm in ein schwarzes Oxyd überzuführen, ja sogar glatte, polierte dünne Platinfolie oberflächlich in Platinoxyd zu verwandeln.² Es entstand nun die Frage nach der Art des gebildeten Oxyds, und sie war zu lösen durch direkte analytische Bestimmung des gebildeten Oxyds und durch einen Vergleich der bekannten Platinoxide mit dem erhaltenen Produkt.

Der erste Weg führte durch die Bestimmung des mit Salzsäure aus dem Platinmohr herauslösbaren Platins und der durch die Salzsäureextraktion verschwundenen Sauerstoffmenge des Platinmohrs zu dem Resultat, daß das oxydierte und gelöste Platin in der Oxydulstufe vorhanden ist, und dies wurde direkt durch Fällung des gelösten Platinchlorürs mit Soda, als schwarzes Platinoxydulhydrat, bestätigt.

Der zweite Weg hat die Kenntnis der Oxyde des Platins zur Voraussetzung, und hier zeigte sich eine merkwürdige Dürftigkeit in der Literatur dieser so wichtigen Klasse von Oxyden, die seit BERZELIUS' Zeiten nur wenig, seit 25 Jahren überhaupt nicht nutzbringend bereichert wurde. So ist trotz des hohen Interesses, das das Oxydul wegen seiner Beziehungen zum Platinmohr fordert, und

¹ C. ENGLER u. LOTHAR WÖHLER, *Z. anorg. Chem.* **29** (1901), 1.

² LOTHAR WÖHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 3476.

wegen der bedeutsamen Rolle, die es vielleicht bei der Katalyse des Platins spielt, nicht einmal eine stimmende Analyse für das Oxydul oder Oxydulhydrat vorhanden. MOND, RAMSAY und SHIELDS¹ geben nur an, daß sie bei einer gelegentlichen Darstellung aus unaufgeklärten Gründen viel zu hohe Zahlen für Sauerstoff fanden.

Vor allem aber zeigte sich, daß ein Teil der bekannten Tatsachen recht verbesserungsbedürftig war, während ein anderer großer Teil sich als unrichtig erwies. So fand ich, daß das von JÖRGENSEN² entdeckte Platintetroxyd, Pt_3O_4 , bald aus Oxyd, bald aus Oxydul oder einem wechselnden Gemisch beider besteht, je nach seiner Darstellung, jedenfalls kein Tetroxyd ist. Weiter wurde festgestellt, daß bei der von PROST³ angegebenen Darstellungsmethode seiner Oxydhydrate $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nur durch wechselnde Mengen basischen Nitrats verunreinigtes Dioxydhydrat ausfällt. Schließlich konnte gezeigt werden, daß auch das jüngst von DUDLEY⁴ dargestellte Platinsesquioxyd, Pt_2O_3 , und sein Hydrat nur aus Platindioxydhydrat besteht, verunreinigt, wie auch das „Tetroxyd“, mit Platinoxynatron in wechselnden Mengenverhältnissen, so daß von allen bekannten Platinoxiden nur zwei als existenzberechtigt übrig bleiben:

1. das Platindioxyd, PtO_2 , mit mehreren Hydraten von verschiedener Färbung,
2. das Platinoxydul, PtO , und seine Hydrate.

Die Schwierigkeiten auf dem Gebiete der Platinoxide sind in ihren abnormen Eigenschaften begründet. Das auf dem Wasserbade getrocknete Platinoxydulhydrat und ebenso das Oxydhydrat sind infolge des Trocknens nur noch in Salzsäure löslich, nicht mehr in Salpetersäure und Schwefelsäure, und beide werden auch in konzentrierter Salzsäure und in Königswasser fast völlig unlöslich nach weiterer Abgabe ihres Hydratwassers. Beide vermögen Oxydationen auszuführen, wie nur stärkere Oxydationsmittel dies tun, z. B. Essigsäure beim Kochen zu Kohlendioxyd und Wasser zu verbrennen. Sie geben ihr Wasser selbst bei 400° nur äußerst schwer und selbst nach Wochen nur unvollkommen ab. Ihre amorphe hydrogele Natur, ihre Fähigkeit, bei der Fällung mitgerissene Substanzen sehr fest zu halten, sowie

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), 684.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] 16 (1877), 345.

³ *Bull. soc. chim.* 46 (1886), 156.

⁴ *Am. Chem. Journ.* 28 (1902), 64.

kolloide Lösungen zu bilden, erschweren ihre Reinigung und machen sie zeitraubend. Vor allem aber liegt die Schwierigkeit der Behandlung in der geringen Basizität der Oxyde, die gleichzeitig auch geringe Azidität zeigen, so daß selbst mit starken Säuren und Basen fast nur Salze entstehen, die durch Hydrolyse beim Erwärmen als unlösliche Niederschläge ausgefällt werden. Daher ist das Oxydhydrat durch Fällung von Chloroplatinat mit Alkali nie frei von Oxydnatron zu erhalten, diesen Natron sich nach dem Trocknen auch mit Säuren nicht herauskochen läßt, und, in geringen Mengen wenigstens, erst nach Änderung der Oberflächenenergie des Platin-oxydhydrats infolge Überführung in ein wasserärmeres Hydrat durch Säuren zu entfernen ist. Das aus Chlorür gefällte Platinoxydul von anhaftenden Spuren Chlorid durch Auskochen mit Wasser zu befreien, ist unmöglich, und erst beim Auskochen mit Soda konnte ich dies erreichen, während es frei von Natron nur bei vorsichtiger Vermeidung eines Alkaliüberschusses bei der Darstellung zu erhalten ist.

Nimmt man dazu die noch zu besprechende leichte Oxydierbarkeit des Oxyduls in feuchtem Zustande, den teilweisen Zerfall in Oxyd und Metall beim Lösen, die verhältnismäßig leichte Zersetzlichkeit der wasserhaltigen Oxyde beim Erhitzen, die weit schwerere der wasserarmen Produkte, wobei das Dioxyd in Sauerstoff und Oxydul zerfällt, das erst bei höherer Temperatur dissoziiert, so sind das in der Tat genügend Eigenschaften, die ein Operieren mit den Platinoxyden schwierig gestalten, leicht zu Irrtümern Anlaß geben und die geringe Kultur dieses Gebietes begreiflich machen.

Der Grund dafür, daß von andern Forschern diese anomalen Schwierigkeiten nicht genügend gewürdigt oder gar übersehen wurden, so daß sie zu falschen Schlüssen führten, liegt in der Ausführung und Berechnung der Analysen. Es wurde beispielsweise von JÖRGENSEN beim sogenannten Tetroxyd, Pt_3O_4 , so verfahren, daß das Oxyd auf dem Gebläse geglüht wurde, bis es rein metallisch aussah, seinen Sauerstoff also völlig abgegeben zu haben schien. Der Rückstand wurde dann gewogen und in der Annahme, daß er aus reinem Platin besteht — so sieht er in der Tat aus —, daß die bei 110° bis zur Konstanz getrocknete Analysensubstanz wasserfrei und, ihrem Aussehen entsprechend, einheitlicher Natur ist, der Sauerstoff aus der Differenz berechnet. Es wird gezeigt werden, daß diese Voraussetzungen trügerisch waren, daß der Rückstand über 5% Alkali enthielt, das aus dem Oxyd weder

durch 35 Auskochungen mit Königswasser, noch durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure herauszulösen war, daß das nach Angabe getrocknete Präparat noch immer Wasser enthielt, welches ohne Zersetzung des Oxyds nicht völlig zu entfernen war, und daß der Sauerstoffgehalt je nach der Temperatur der Darstellung wechselt, bald der des Oxyds ist, bald der des aus dem Oxyd durch Zersetzung entstandenen Oxyduls, meist aber einem Gemische beider entspricht.

Auch TOPSÖE¹ hat bei der Nachuntersuchung des Platinsäurehydrats nur den geglühten Platinrückstand bestimmt und aus dessen annähernder Übereinstimmung mit dem theoretischen Platingehalt von $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf Sauerstoff- und Wassergehalt geschlossen. Es hat sich indessen gezeigt, wie auch schon ROSENHEIM² gelegentlich ohne nähere Angaben anmerkt, daß das nach TOPSÖES Vorschrift gewonnene Oxyd Alkali enthält, von dem selbst mehrere Prozente bei dieser Berechnung nicht über die von TOPSÖE gefundenen Abweichungen hinaus zur Geltung kommen.

PROST³ bestimmte zwar außer dem Platin anscheinend noch Wasser in den von ihm untersuchten Platinoxiden, und ebenso verfuhr DUDLEY bei Untersuchung seines Sesquioxids Pt_2O_3 — nähere Angaben über Ausführung der Analysen fehlen bei beiden —, aber auch sie beziehen, wie TOPSÖE, den aus der Differenz berechneten Sauerstoffgehalt auf die wasserhaltige Substanz. Hierbei wird mit dem Steigen und Fallen des Wassergehaltes, der für die Reinheit des Oxyds bedeutungslos ist und je nach der Zeit und Temperatur der Trocknung wechselt, ein Fallen und Steigen des Platin- und insbesondere des Sauerstoffgehaltes verbunden sein, so daß infolge eines nicht theoretischen Wassergehaltes das sonst reine Präparat in der Analyse unrein zu sein, oder gar der Formel eines anderen Oxyds zu entsprechen scheint. So konnte PROST bei der Hydrolyse von Platinoxynitrat je nach der Verdünnung Substanzen erhalten mit Analysenzahlen entsprechend den Formeln $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, obwohl sie, wie gezeigt werden soll, nur aus Platindioxydhydrat bestanden, das mit wechselnden Mengen basischen Nitrats verunreinigt war.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde daher die Analyse der Oxyde so ausgeführt, daß der Sauerstoff volumetrisch, d. h.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 462.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 2394.

³ l. c.

durch Glühen des Oxyds in reinem Kohlendioxyd und Auffangen des Gases über Kali bestimmt wurde. Der geglühte Rückstand wurde alsdann, wenn notwendig, durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure von Alkali befreit, von neuem geglüht und gewogen. Das Wasser wurde, wenn eine genaue Bestimmung interessant erschien, bei Abwesenheit verunreinigender flüchtiger Substanzen basischer Salze — Salz- oder Salpetersäure — direkt durch Glühen in Luft und Wägung eines vorgelegten Chlorcalciumrohres ausgeführt, meist nur als Differenz des Glühverlusts im Kohlendioxyd (Wasser + Sauerstoff) und des direkt bestimmten Sauerstoffgehaltes gewonnen.

Die Berechnung geschah stets so, daß der Sauerstoffgehalt auf die Summe von reinem Platinmetallrückstand + Sauerstoff, also auf trocknes Oxyd bezogen, der Wassergehalt aber auf angewandte Substanz berechnet wurde.

Das Verhalten des Wassers in den beiden Oxyden ist ganz besonders interessant. Es ist so fest gebunden, seine Tension so gering, daß es völlig erst bei Temperaturen abgegeben wird, bei welchen die Oxyde bereits zu zerfallen beginnen, so daß wasserfreies Platinoxydul und -oxyd aus den Hydraten nicht zu gewinnen ist. Es dürfte kaum noch ein Schwermetalloxydhydrat geben, welches, wie das Platinoxydulhydrat, nach vierzehntägigem Erhitzen auf 300° in trockenem Sauerstoff noch 8.4% Wasser enthält, das selbst nach weiterem sechzehntägigen Erhitzen auf 405° immer noch 6.6% Wasser besitzt — $\text{Pt}(\text{OH})_2$ enthält theoretisch 7.9% Wasser —. Platinoxydhydrat verhält sich ähnlich, doch zersetzt es sich bereits wenig über 300° zu Oxydul und Sauerstoff und verliert daher sein Wasser etwas leichter. Immerhin enthielt auch in 24 Stunden hindurch auf 400—440° erhitztes Oxyd, das dadurch also zu Oxydul geworden war, noch 3% Wasser.

Die geringe Löslichkeit der so hoch erhitzten, wasserarmen Platinoxide ist nun höchst auffallend und, darin sie sind ganz wesentlich verschieden von den frisch gefällten feuchten Präparaten. Beim Kochen der wasserarmen Oxyde in Salpetersäure, Königswasser und konzentrierter Schwefelsäure wird nichts gelöst, und selbst beim Aufkochen mit konzentrierter Salzsäure gehen nicht mehr als Spuren in Lösung. Sogar der Löslichkeitsunterschied zwischen frisch gefälltem und einem lufttrockenem Präparat ist schon ganz frappant. Während Platinoxydhydrat, frisch gefällt und feucht, leicht löslich ist in verdünnter kalter Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure, ist das lufttrockene bereits fast unlöslich in Salpetersäure geworden und

nur noch schwer löslich in Schwefelsäure. In Salzsäure ist es jedoch, wenn auch weniger leicht, noch löslich, wurde es aber auf dem Wasserbade getrocknet, so ist es auch in dieser nur noch schwer löslich. Während frisch gefälltes Platinoxidhydrat in konzentrierter Salpetersäure sich löst, ist das im Vakuum bei 15° über Schwefelsäure getrocknete darin absolut unlöslich und auch die zuvor große Löslichkeit in kalter verdünnter Salzsäure ist danach merklich geringer geworden. Es ist die gleiche Erscheinung des Alterns, nur noch schärfer ausgeprägt, wie sie in bekannter Weise bei den Hydraten der Tonerde des Eisenoxids, der Kieselsäure, des Zinkoxids u. a. zu beobachten ist und wie sie jüngst von A. HANTZSCH¹ am Oxidhydrat des Zinks, Berylliums, Bleis, Germaniums und Zinns, von F. HABER und VAN OORDT² an der Beryllerde zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht wurde.

Gelegentlich der Verfolgung dieser Erscheinung hat schon A. HANTZSCH die Vermutung geäußert, daß es sich hier meist nicht um allotrope Modifikationen — wenn man als Charakteristikum solcher nur einen Molekulargrößenunterschied ansieht —, sondern wahrscheinlich um physikalische (Volumen-) oder chemische (Wassergehalts-) Änderungen handeln dürfte. Auch bei den Platinoxiden möchte ich die Ursache in der spontanen ganz allmählichen Verringerung der Oberflächenenergie sehen, wie sie insbesondere amorphen Substanzen eigentümlich ist. Ein freiwilliger Wasserverlust wird solche Oberflächenenergieverringung besonders groß machen, daher die besonders große Löslichkeitsveränderung mit sich bringen, wie sie einer Konstitutionsänderung durch Wasserlust entspricht. Ist diese Vermutung richtig, so wird sich die Energieänderung um so mehr bemerkbar machen in der Löslichkeit, je geringer die bei der Salzbildung zu gewinnende Energie ist, d. h. am meisten bei sehr schwachen Basen oder Säuren, deren Salze mehr oder weniger hydrolytisch gespalten sind. Da zu diesen alle Amphoterer zählen, d. h. Substanzen, welche gleichzeitig sauer und basisch sich verhalten, so werden diese solch mit Löslichkeitsverringung verknüpft Altern in um so höherem Maße gegenüber Basen zeigen, je geringer ihre Azidität, gegenüber Säuren zeigen, je schwächer ihre Basizität ist, und der Unterschied im Verhalten gealterter Oxyde gegen Säuren und Basen wird von dem Unterschied ihrer aziden und alkalischen Fähigkeit wie von Konzentration der Säuren und Basen abhängen.

¹ *Z. anorg. Chem.* 30 (1903), 338.

² *Z. anorg. Chem.* 38 (1904), 377.

In der Tat ändert gefälltes Zinkoxyd seine Löslichkeit kaum gegenüber Säuren, wohl aber gegenüber Alkalien, Tonerde jedenfalls wesentlich mehr gegenüber Alkalien als gegen Säuren, um so weniger aber, je konzentrierter Säuren und Basen sind, wie das auch von F. HABER (l. c.) charakteristisch beim Berylliumoxydhydrat gefunden wurde. Siliciumdioxhydrat scheint ebensowenige Base zu sein wie Zinkoxyd äußerst schwache Säure ist, d. h. die Lösung von Kieselsäure in Salzsäure wird, wie die des Zinkoxyds in Kali¹ nur unwesentliche Mengen Salz enthalten, ganz im Sinne der Stellung dieser Elemente im periodischen System. Die verhältnismäßig starke Kieselsäure zeigt daher gegen Alkalien dieses Altern nur wenig, um so weniger, je geringer der Oberflächenenergieverlust war, d. h. je weiter noch die Kieselsäure im Wassergehalt vom wasserfreien Siliciumdioxid entfernt ist. Sie zeigt das Altern aber stark gegenüber Salzsäure. Es ist indessen auch bekannt, daß Kieselsäure erst auf 130—140° erhitzt werden muß, um in Salzsäure ganz unlöslich zu werden, völlig ähnlich dem Verhalten der Platinoxide, bei denen gleichfalls die weitgehende Entwässerung erst unter Energieaufwand geschieht. Doch tritt eine freiwillige Hydratisierung bei beiden Substanzen nicht merklich wieder ein, so daß der Energieaufwand zur völligen Dehydratisierung für den Lösungsvorgang nicht nutzbar werden kann, der Einfluß der Oberflächenverringerung vorherrschend bleibt. Auch das Nickel- und Kobaltsulfid zeigen das Unlöslichwerden nach der Ausfällung gegenüber $\frac{1}{1}$ N-Salzsäure, weil die Basizität der Oxydule hier durch Salzbildung stark geschwächt ist — bildet doch das Nickelsulfid mit Schwefelammonium wie andere saure Sulfide ein Sulfosalz —, so daß die geringe Oberflächenenergieverringerung infolge „Alterns“ bei schwacher Salzsäurekonzentration bereits Salzbildung zu verhindern vermag.

Das Platindioxyd ist nun eine viel schwächere Base als Säure, und es ist mit Recht als Platinsäure zu bezeichnen. Salze des Platinions sind in Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten, glaubte doch PROST sogar die Bildung reinen Oxydhydrats auf diesem Wege zu erzielen. Die leichtere Löslichkeit des Oxydhydrats in Salzsäure zur Chlorplatinsäure, und ebenso die Beständigkeit dieser Lösung, ist auf Komplexbildung, PtCl_6 , zurückzuführen. Dagegen ist die saure Natur des Platindioxyds daraus ersichtlich, daß metallisches Platin leicht in Alkalien zu Platinaten zu oxydieren ist, nach BELLUCCI²

¹ A. HANTZSCH l. c. S. 341.

² Chem. Centrbl. 1904 I, 572.

wohlcharakterisierten Salzen. Es zeigt daher das Platindioxydhydrat die zunehmende Unlöslichkeit mit dem Trockenwerden der Fällung als schwächere Base insbesondere gegenüber Säuren, gegenüber Alkali aber erst, wenn die Oberflächenenergieveränderung durch stärkeren Wasserverlust gröfser geworden, das Präparat also wasserärmer geworden ist. Das Platinoxydul hat zwar ebenfalls schwach — saure Eigenschaften — es fällt z. B. aus der Lösung in Salzsäure durch überschüssiges Natron nicht aus, ist aber eine weit schwächere Säure als das Oxyd, so dafs ganz frisch gefälltes Oxydulhydrat in $\frac{2}{1}$ n.-Natron unlöslich ist. Dabei ist aber seine Basizität nicht merklich gröfser als die des Oxyds, so dafs es die Erscheinung des Alterns auch in der Löslichkeit gegen Säuren hervorragend zeigt.

Dadurch werden nunmehr auch die widersprechenden Angaben über die Löslichkeit in der knappen Literatur verständlich, und, wie erwähnt, in innigem Zusammenhang damit stehend, auch diejenigen über den Wassergehalt und die Färbung, insbesondere des Platindioxydhydrats. Sie trugen nicht unwesentlich bei zur Verkenntung der wirklichen Eigenschaften der Platinoxide, deren verwirrende Zahl durch diese Aufklärung jetzt auf zwei Oxydationsstufen beschränkt werden konnte. Dank dieser Vereinfachung gelang es mir nun unschwer, wie das ausführlich schon früher¹ mitgeteilt wurde, das aus Platin und Sauerstoff entstandene Produkt als Platinoxydul zu identifizieren, womit der Zweck dieser Arbeit erreicht war.

I. Platindioxyd, PtO_2 , und seine Hydrate.

(Nach Versuchen, gemeinschaftlich mit A. VON DIETERICH und F. STRUBE).

BERZELIUS² hat zuerst die bis dahin vorliegenden Untersuchungen über das Platindioxyd kritisch gesichtet und festgestellt, dafs aus Platinchlorid nur platinoxydalkalihaltiges Dioxyd zu fällen ist, dafs aus Sulfat mit Alkali nur basisches Salz anstatt Oxyd entsteht, dafs die Reindarstellung „eine sehr schwierige Sache ist.“ Er glaubt aber, dafs aus Nitrat durch Kali, wenigstens zu Anfang, reines nitratfreies Oxyd entsteht, ohne indessen dafür einen analytischen Beleg zu geben. Wie hier gleich bemerkt sei, läfst sich durch Fällung aus Nitrat mit Alkali zwar nicht gleich direkt, wohl

¹ L. WÖHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3475.

² *Schweigg. Journ.* 7 (1813), 60.

aber durch längeres Kochen des entstandenen basischen Salzes mit Alkali nitratfreies Oxydhydrat erhalten, das dann aber sehr alkalihaltig ist. BERZELIUS Sauerstoffberechnung des Platindioxyds ist nur indirekt aus der Umsetzung des Platinchlorids mit Quecksilber geschlossen worden und deutet nur die Verbindungsstufe an. DÖBEREINER¹, der chlorhaltiges Natriumplatinat aus Chlorid und Soda herstellte und dieses mit Essigsäure zersetzte, hat ebensowenig wie BERZELIUS alkalifreies Oxyd in Händen gehabt und gibt ebenfalls keine Analyse an.

TOPSÖE² hat das nach DÖBEREINER und ebenso die nach WITTSTEIN (aus Platinnitrat und Kalk) und nach FREMY (aus Platinchlorid, Natron und darauf Essigsäure bis zur sauren Reaktion) dargestellten Oxydhydrate nachgeprüft und hat gefunden, daß das DÖBEREINERsche Präparat der Formel $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht und dem WITTSTEINschen gleich ist, das FREMYsche die Formel $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Er hat indessen dies nur aus der Wägung des beim Glühen hinterbleibenden Rückstandes geschlossen, den er für reines Platin ansah, weil Verunreinigungen mit Natron, die, wie schon oben erwähnt, noch darin waren, bei seiner Berechnungsweise nicht zur Geltung kommen.

PROST³ hat dann gefunden, daß der Niederschlag, welcher beim Verdünnen einer Platinnitratlösung mit Wasser entsteht, ein Dioxydhydrat der Formel $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist, zweifellos die einfachste Art der Herstellung des Dioxydhydrats, welche bei reinem Nitrat zugleich das reinste Produkt liefern würde. Das Platinnitrat wird indessen durch Lösen von Oxydhydrat in Salpetersäure und Eindampfen hergestellt, und da das Oxydhydrat, wie erwähnt, bisher nicht alkalifrei hergestellt wurde⁴, ist ein Alkaligehalt im Nitrat des Platinoxids vor auszusehen. Bei dem von mir benutzten Präparat von W. C. HERAEUS bezogen — betrug derselbe 7.5% Na_2O , auf wasserfreies Oxyd berechnet. Die weitere Notiz PROSTS, daß bei fortgesetztem Verdünnen des Filtrates der Fällung mit Wasser das Oxyd $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sich bildet, beim Kochen dagegen und durch weiteres Verdünnen $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ sich abscheidet — für diese letzte Angabe fehlt die Analyse — läßt schon voraussehen, daß die Substanzen kaum einheitlicher Natur und keine reinen Oxyde

¹ *Pogg. Ann.* 28 (1833), 181.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3 (1870), 463

³ *Bull. soc. chim.* 46 (1886), 156.

⁴ Vergl. auch ROSENHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891), 2397.

gewesen sein können. In der Tat ist es mir unter den verschiedensten Bedingungen niemals gelungen, auf diese Weise ein reines Oxyd zu erhalten, stets waren die Niederschläge durch basisches Nitrat verunreinigt, waren daher auch mehr oder weniger braun statt gelb und röteten feuchtes Lackmuspapier.

Die Analyse wurde von PROST in gleicher Weise wie von TORSÖE durch Bestimmung des Wassers und des Glührückstandes ausgeführt, die Differenz des Gesamtglühverlustes und des bestimmten Wassers als Sauerstoff gerechnet. Die wechselnden Mengen Nitrat erhöhen den Gesamtglühverlust und damit den Sauerstoffgehalt unkontrollierbar, wie es bei PROSTS Berechnung der Substanz Pt_5O_{11} der Fall gewesen sein mag. So erhielt ich durch Kochen einer sauren klaren konzentrierten Nitratlösung mit wenig Wasser eine Fällung selbst mit 18—19% trockenem Glühverlust, d. h. Gesamtglühverlust weniger Wasser, berechnet auf angewandte Substanz ohne Wasser (Analyse 1 und 2a/b der folgenden Tabelle), während PtO_2 nur einen solchen von 14.1% verlangt.

Ein Teil der Stickoxyde bleibt natürlich, wie auch nachgewiesen wurde, im kondensierten Wasser des Chlorcalciumrohres zurück, den Fehler zum Teil wieder wettmachend. Ein anderer Teil geht aber hindurch, und seine Menge wurde in den folgenden Analysen aus der Zunahme eines vorgelegten Kaliapparates — wechselnd zu etwa 2—4% der Trockensubstanz — bestimmt. Daher können diese Analysen nicht zur Berechnung der Nitratmengen dienen, nicht einmal unter gleichen Umständen konstante Zahlen geben (Analysen 2a und b; 3a und b) und sollen nur illustrieren, wie verschieden die trockenen Glühverluste der verschiedenen Präparate sein und daher bei Unkenntnis ihres Nitratgehaltes wechselnde Oxydstufen vortäuschen können. Aus einer verdünnten Lösung — 2% Nitrat in 2% Salpetersäure — wie sie das PROSTSche Filtrat der ersten Fällung darstellt, fiel beim Erwärmen ein Niederschlag mit 16.6% trockenem Glühverlust (Analyse 3b), aus einer etwa 1%igen Lösung ein solcher mit 17.55% (Analyse 3a). Die Zunahme des Kaliapparates betrug hierbei 3, 4 und 3.5%, zeigte also keinen Unterschied in der Menge aufgenommener Säure. Im Wasser des Trockenrohres war in beiden Fällen Salpetersäure nachzuweisen. Beim Auskochen des Niederschlages mit salpetersaurem Wasser stieg die Zunahme des Kaliapparates auf 4.4% — immer auf geglühtes metallisches Platin bezogen — (Analyse 3c), so daß das Produkt dadurch sogar nitratreicher geworden zu sein scheint. Selbst bei

der Fällung des Nitrats mit Soda ist das Mitreißen basischen Nitrats unvermeidlich und auch beim Auskochen mit Soda nur sehr langsam von Salpetersäure zu befreien (Analyse 4a und b). Schneller ist dies möglich beim Auskochen mit verdünntem Natron (Analyse 4c), wobei allerdings das Oxydhydrat stark alkalihaltig wird, der Glührückstand von metallischem Platin also alkalisch reagiert. Zieht man jedoch Wasser und zugleich die Säure des vorgelegten Kaliapparates vom Glühverlust jeweils ab, so erhält man mit einiger Annäherung (Analyse 3a, b, c) den trockenen Glühverlust von $\text{PtO}_2 - 14.1\%$ —, wie das bei einem durch Hydrolysieren von Platindioxydnitrat entstandenen Produkt nicht anders zu erwarten war.

Die Niederschläge verhalten sich auch sonst wie das gleich zu beschreibende Dioxydhydrat, insbesondere geben sie den Sauerstoff wie auch das Wasser vollständig nur sehr schwer ab, vor dem Gebläse und im Wasserstoff zwar vollkommen, in Luft und Kohlendioxyd im Verbrennungsofen geglüht aber nur sehr allmählich und unvollkommen. Darauf mögen auch die niedrigeren Glühverluste PROSTS zurückzuführen sein, die ihn zur Aufstellung der Formeln Pt_3O_4 und PtO_2 veranlafsten, während ich nach der Wasserbestimmung stets noch in Wasserstoff glühte und dabei, wegen des vorhandenen Nitrats, für den Sauerstoff nur gröfsere Zahlen als die dem Dioxyd entsprechenden erhielt. Auch das WITTSTEINSche¹ Oxyd, aus Nitrat mit Kalk gefällt, mufs danach noch Nitrat enthalten haben, und dafür spricht auch das von WITTSTEIN beobachtete Verhalten, beim Glühen explodierend, unter Umherschleudern von Substanz sich zu zersetzen, während reines Platindioxyd hierbei ganz ruhig dissoziiert.

Versuch 1. Analyse:	1	2 a	2 b	3 a	3 b	3 c
Pt-Oxydhydrat aus Nitrat		auf Wasserbad getrocknet		über H_2SO_4 im Vak. getr.		luft-trocken
Wasser	17.7	11.5	11.4	13.9	14.0	17.9 %
Trockner Glühverlust . .	19.0	19.1	18.2	17.55	16.6	17.0
Zunahme d. Kaliapparates				3.4	3.55	4.4
Tr. Glühverl. wenig. Säure				14.8	14.0	13.9

	4 a	4 b	4 c	Berechnet für		
			luft-trocken	$\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pt}_2\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Wasser	13.0	19.1	18.2	19.26	19.88	19.6 %
Trockner Glühverlust . .	16.6	16.6	14.1	14.1	9.9	15.3
Zunahme d. Kaliapparates	1.05	0.8				

$\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat nur 13.77 % H_2O .

¹ Berz. J. B. 22 (1843), 109.

Das ist jedenfalls aus den Analysen zu entnehmen, daß hier basische Nitrate wechselnder Zusammensetzung vom Platindioxydhydrat vorliegen, daß das Dioxydhydrat durch Hydrolyse nicht nitratfrei sich erhalten, nicht rein auf diesem Wege herstellen ließe, und daß auch die Oxyde der Zusammensetzung $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ nicht zu gewinnen waren. Die Produkte enthalten annähernd $3\text{H}_2\text{O}$, wenn sie lufttrocken waren und sahen ockergelb aus, nur $2\text{H}_2\text{O}$ nach mehrtägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, oder auf dem Wasserbade, und haben dann ein dunkelbraunes Aussehen.

Die gleichen nitrathaltigen Produkte wechselnder Zusammensetzung — trockner Glühverlust 16—19%, mit annähernd drei Molekeln Wasser im lufttrockenen ockergelben Präparat, ungefähr zwei Molekeln in dem bei 100° getrockneten braunen, mit saurer Reaktion und gleicher Löslichkeit in Salzsäure, Unlöslichkeit in Salpetersäure und Schwefelsäure — entstanden bei einem Versuche,¹ ähnlich der Bildung von Blei-, Mangan-² und Palladiumoxyd³ das Platindioxyd durch Elektrolyse einer salpetersauren Platinnitratlösung anodisch zu erhalten. Dieses basische Nitrat war indessen nicht infolge der Elektrolyse, wie etwa das Silberperoxydnitrat⁴ entstanden, sondern durch Hydrolyse als Folge elektrolytischer Zersetzung der Salpetersäure, da es auch kathodisch sich bildete, wenn sich die Platinslösung dort befand. Platindioxyd oder reines Dioxydhydrat konnte ich auf solche Weise nicht erhalten.

Darstellung. Es wurde daher zur Darstellung von Dioxydhydrat auf Grund TOPSÖES kritischer Sichtung früherer Arbeitsmethoden, deren aller gemeinsames Prinzip die Einwirkung von OH' auf PtCl_6'' ist, die FREMYSche Methode gewählt. Es wird demnach Platinchlorid mit reinem $\frac{2}{1}$ -n. Natron im Überschuß einige Zeit gekocht, zur Umwandlung von PtCl_6'' in $\text{Pt}(\text{OH})_6''$, worauf durch Neutralisation der kalten Lösung mit Essigsäure das säureähnliche Platindioxydhydrat, $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$, sich ausfällen läßt. Es setzt sich hierbei als nahezu weißer, hellgelber Niederschlag ab, der durch Dekantieren gewaschen wird, weil ein Filtrieren der Suspension selbst

¹ L. WÖHLER, Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins, Karlsruhe (1901), S. 84.

² WERNICKE, *J. B.* 1870, 299.

³ F. WÖHLER, *Lieb. Ann.* 146 (1868), 376.

⁴ *Chem. Centrbl.* 1896 II, 14 und 1899 I, 12.

durch gehärtete Filter unmöglich ist. Das Absetzen des lichtgelben Schlammes, das mit der Zunahme der Reinheit des Produktes immer zeitraubender sich gestaltet, kann durch Zentrifugieren der Suspension beschleunigt werden. Wird das Oxydhydrat an der Luft oder kurz auf dem Wasserbade getrocknet, so wird der amorphe Niederschlag strohgelb und zerspringt dann beim Berühren mit dem Glasstab plötzlich und lebhaft in lauter kleine Stückchen, wie viele amorphe Niederschläge dies nach dem Trocknen bei Störung der Oberfläche in weniger auffallender Weise tun.

Das Produkt ist frei von Chloriden und entsprechend seiner Herstellung nur noch wenig mit Alkali — 1.3 % Na_2O — verunreinigt, während das Produkt nach DÖBEREINER, erhalten durch Eindampfen des Platinchlorids mit Soda und Ausziehen des Natriumplatinats mit Essigsäure, viel mehr Alkali eingeschlossen enthält, von dem sich der scharf getrocknete Niederschlag auch durch langes Kochen mit Säuren nicht mehr befreien läßt.

Zur Analyse wurde in Kohlendioxyd geglüht, und der Sauerstoff über Kali aufgefangen. Die Substanz färbt sich beim Erwärmen unter Wasserabgabe braun, dann schwarz, worauf Zersetzung eintritt. Die letzten Mengen Sauerstoff gehen, besonders aus alkalihaltigem Oxyd, in Kohlendioxyd äußerst schwer fort, erst bei voller Glut des TECLUSchen Verbrennungsofens. Es wurde deshalb nach dem Glühen in Kohlendioxyd noch in Wasserstoff geglüht, und wenn Gewichtsabnahme des Rückstandes eintrat, diese zum Sauerstoff des SCHIFFSchen Apparates addiert. Der metallische Rückstand wurde gewogen, mit verdünnter Schwefelsäure das vorhandene Alkalikarbonat ausgezogen und das nunmehr reine Platin wieder geglüht und gewogen. Weil trotz Anwendung von geschmolzenem Kaliumnatriumkarbonat im NORBLADSchen Entwickler das Kohlendioxyd nicht luftfrei zu erhalten ist, auch die Oxyde etwas Luft adsorbiert enthalten, wurde der Sauerstoff des SCHIFFSchen Apparates jeweils nach der Ablesung durch Absorption mit Pyrogallol bestimmt, indem der nicht absorbierte Stickstoffrückstand, 0.4–0.8 ccm, um $\frac{1}{5}$ vermehrt, als Luft vom zuvor abgelesenen Gesamtvolumen abgezogen wurde.

Versuch 2. Angew. lufttrocknes Platindioxydhydrat: 0.4465 g.

Gefunden: met. Pt: 0.2899; Na_2O : 0.0058 = 1.3 %; O_2 : 0.0471 = 13.97 %; H_2O (aus Diff.) 0.1037 = 23.2 %.

Berechnet für $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: O_2 = 14.1 %, bezogen auf wasser- u. alkalifreies Oxyd; H_2O = 24.12 %.

Solch mit Alkali nur wenig verunreinigter Niederschlag läßt sich nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade, wodurch er in verdünnter Schwefelsäure bereits fast ganz unlöslich wird, durch Auskochen damit von Alkali befreien und ist dann völlig rein, wie das Fehlen jeder alkalischen Reaktion im Glührückstande zeigt.

Wassergehalt und Färbung. BERZELIUS erhielt aus Platinchlorid mit Alkalien hellgelbe, mit Karbonaten orangegelbe Niederschläge, und er hält die Rostfarbe des aus Nitrat mit Alkali gewonnenen für die Farbe des reinen Präparates. Das DÖBEREINERSche aus Platinat und Essigsäure erhaltene Produkt ist braungelb, nach dem Trocknen rostbraun, WITTSTEINS Präparat aus Nitrat und Kalk ist umbrabraun. Das FRÉMYsche Hydrat ist nach TOPSÖE, frisch gefällt, fast weiß, getrocknet nankinfarben.

Alle diese Angaben sind richtig, die verschiedenen Oxyde sind aber nicht durch die wechselnde Darstellung bedingte Modifikationen des Dioxydhydrats, sondern mit Ausnahme des mit viel rotem Natriumplatinat verunreinigten orangefarbenen und des PROSTSchen, viel Nitrat enthaltenden gelbbraunen Präparates im wesentlichen dasselbe Dioxyd mit wechselndem Wassergehalt, je nach der Vorbehandlung. Fällt der Niederschlag aus kalter und verdünnter Lösung, so sieht er vollkommen weiß aus, strohgelb fällt er aus heißer, konzentrierter Lösung. Wird der Niederschlag darin gekocht, so wird er allmählich ockergelb — in Gegenwart von Essigsäure darf nicht lebhaft gekocht werden, weil Reduktion des Oxyds zu Metall hierbei eintritt.

Dafs diese Umwandlung auf Verlust an Wasser beruht, zeigt das abfiltrierte, kalt gefällte weisse Produkt. Es wird schon beim Trocknen an der Luft auf dem Filter strohgelb bis nankingfarben und entspricht dann im Wassergehalt nicht mehr völlig der Formel $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2 = \text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nach obiger Analyse (Vers. 2) hat es nur 23.2 anstatt 24.1 % Wasser. Das gekochte ockergelbe Präparat entspricht lufttrocken der Formel $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nach Analyse 4b und c (Vers. 1) hat es 18.2 und 19.1 % anstatt 19.26 % Wasser. — Den gleichen Wassergehalt bei gleicher Färbung hat das Hydrat nach kurzem Trocknen über Chlorcalcium. Bei langem Stehen im evakuierten Schwefelsäure-Exsikkator verliert es mehr Wasser und geht allmählich über rostgelb in umbrafarben über, ohne beim darauffolgenden Kochen mit Wasser wieder gelb zu werden. Ein so behandeltes Präparat entsprach nach fünf Tagen nur noch der Formel

$\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — nach Analyse 4a (Vers. 1) hat es 13.0 anstatt 13.7 % Wasser —. Dasselbe Resultat erreicht man durch kurzes Trocknen auf dem Wasserbade. Längeres Trocknen bei 100° läßt es auch die vorletzte Molekel Wasser teilweise verlieren. Das Hydrat färbt sich dabei immer dunkler braun, bis es in Stückchen schliesslich tief schwarz ist und kleinen glänzenden Steinkohlenbrocken gleicht, beim Zerreiben aber ein dunkelbraunes Pulver darstellt. Es enthält dann noch an 10 % Wasser¹ — $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat nur 7.4 % —. Durch sehr andauerndes Erhitzen auf 100° oder wenig darüber im Ölbade ist der Wassergehalt auf annähernd 7 % herunterzubringen, entsprechend der Formel PtO_3H_2 mit 7.4 % Wasser.

Während aber bis hier der Unterschied der Tension der verschiedenen Wassermoleküle nicht auffallend ist, zeigt das letzte Wassermolekül eine überraschend geringe Tension. Nach zehnstündigem Erhitzen auf 180° enthielt das Oxydhydrat noch 6.3 % Wasser. Nachdem es noch acht Tage hindurch auf 250° erhitzt war, enthielt es noch immer 4.6 % Wasser, gemessen durch direkte Bestimmung des Wassers im Trockenrohr, sieht aber nunmehr auch als Pulver schwarz aus.² Ja selbst nach 24 Stunden Erhitzens auf $410\text{--}445^\circ$, also nach schon beträchtlichem Zerfall der Sauerstoffverbindung — sie enthielt nur noch 8 % Sauerstoff anstatt 14.1 % (Vers. 9b) — vermochten sich in einem Präparat noch 3 % Wasser zu erhalten, die erst mit der völligen Zersetzung verschwinden. Ein anderes Dioxydhydrat (Analyse s. Vers. 2), das 72 Stunden in Sauerstoff auf 400° erhitzt worden war, enthielt noch immer 2.6 % Wasser, obwohl es bereits 2.5 % Sauerstoff verloren hatte.

Versuch 3. Angew.: 0.1682 g; met. Pt: 0.1428; O_2 : 0.0188 = 11.6 % (theoret.: 14.1 %).

$(\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$: 0.0066; Na_2O : 0.0022; Diff.: 0.0044 = 2.6 % H_2O .

Es geht aus diesen Zahlen hervor, daß die verschiedenen Färbungen der Oxydhydrate verschiedener Darstellungsmodifikationen nur verschiedenem Wassergehalt zuzuschreiben sind — weiß ist $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$, ockergelb $\text{PtO}(\text{OH}_4)\text{H}_2$, umbrafarben $\text{PtO}_2(\text{OH})_2\text{H}_2$ und schwarz PtO_3H_2 . Es erhellt ferner daraus, daß

¹ Das orangefarbene viel Platinat haltende Oxyd gibt sein Wasser schwerer ab, behält seine Orangefarbe auf dem Wasserbade unverändert und geht erst bei 150° in ein Pulver von Eisenoxydfarbe über.

² Ein Präparat mit 7 % Na_2O enthielt sogar noch 6.2 % Wasser, nachdem es mehrere Wochen hindurch auf 250° erhitzt worden war.

das letzte Molekül Wasser der ursprünglichen Platinsäure unverhältnismäßig schwerer sich entfernen läßt, als die andern, erst bei 200—400°, vollständig aber erst nach völligem Zerfall in Platin und Sauerstoff, also in Kohlendioxyd bei 450°, in Sauerstoff oberhalb 510° (Vers. 9 a u. 11 c).

Löslichkeit. Nach DÖBEREINER ist das Platinoxidhydrat löslich in Alkalien und Säuren, aber unlöslich in Essigsäure, ohne jedoch durch sie aus der Lösung in Natron daraus gefällt zu werden. Nach FREMY-TOPSÖE ist es auch in Essigsäure leicht löslich. Beide Forscher haben recht. Doch ist der Unterschied nicht in der verschiedenen Darstellungsweise zu suchen, sondern im Wassergehalte des Präparates.

DÖBEREINER dampfte Platinchlorid und Soda zur Trockne und zog dann das Alkali mit Essigsäure aus. Es entstand übrigens hierbei ein rostbraunes Pulver, während ich beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein ockergelbes Präparat erhielt.¹ Diese wasserärmeren Oxydhydrate zeigen nun ganz hervorragende Unterschiede in der Löslichkeit gegenüber dem weissen wasserreicheren Produkt. Während dieses aus verdünnter heisser Alkalilösung mit Essigsäure nicht ausfällt, also in Essigsäure löslich ist, fällt es kalt, wie beschrieben, aus und ist, nach dem Abgießen der Mutterlauge, in viel Essigsäure auch wieder, wenn auch unvollkommen, löslich, ebenso in Ammoniak, dagegen spielend leicht in Natron, in $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Aus diesen beiden letzten fallen, wie bekannt, beim Kochen basische Salze. Ganz anders verhält sich das Hydrat dagegen, wenn es, wie das oben beschriebene Präparat (Vers. 2), lufttrocken und damit strohgelb geworden ist. Es ist dann in Essigsäure unlöslich geworden, $\frac{2}{1}$ -n. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es nur schwer, in Salzsäure aber und Natron ist es noch ziemlich leicht löslich. Das nanking-bis ockergelbe Präparat aber, das nur noch gegen 3 Mol. Wasser hat, ist in $\frac{2}{1}$ -n. Schwefelsäure und in verdünnter Salpetersäure ganz unlöslich geworden, während es von diesen Säuren in konzentrierter Form, ebenso von $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und von Natron noch mäßig leicht gelöst wird. Ein auf dem Wasserbade getrocknetes,

¹ Bei Anwendung von viel Soda und nicht zu langem Erhitzen, bleibt das gelbe Platinat löslich in Wasser und es fällt daraus mit Essigsäure fast weisses Oxydhydrat aus, ganz vom Aussehen und mit Eigenschaften des FREMYschen Präparates.

rostfarbenes bis braunes Produkt aber, das nur noch gegen 2 Mol. Wasser hat, ist in allen verdünnten und konzentrierten Säuren, ausser in konzentrierter Salzsäure und Königswasser, auch in Natron, ganz unlöslich geworden. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird es unter weiterer Wasserentziehung schwarz gefärbt und ist dann, wie das noch höher erhitzte Präparat mit nur einem Mol. Wasser, auch in Königswasser und konzentrierter Salzsäure scheinbar ganz unlöslich. Erst nach anhaltendem Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure gelingt die Lösung, um so schwieriger, je wasserärmer das Produkt ist. Sofort in Lösung ist es zu bringen nach seiner Reduktion beim Erwärmen mit Zinnchlorür — langsamer mit Schwefligsäure — durch konzentrierte Salzsäure. Es bildet sich bei dieser Reduktion mit Schwefligsäure die dunkelbraune Platinoschwefligsäure, mit Zinnchlorür die tiefrote Platinozinnverbindung unbekannter Zusammensetzung, die bekanntlich als charakteristisches und scharfes Reagens auf Spuren Platin sehr wertvoll ist, selbst zu kolorimetrischen Bestimmungen dienen kann, auch sonst Interesse heischt und daher gegenwärtig von mir näher untersucht wird.¹

Ganz entsprechend verhält sich das von DÖBEREINER und TOPSÖE als rostbraun bezeichnete Präparat. Hat man das Natriumplatinat nicht zu hoch erhitzt, nur auf dem Wasserbade kurz getrocknet, so daß es nahezu löslich bleibt, so fällt mit Essigsäure daraus, wie aus konzentrierter Lösung auch nach FREMY, ein schwach gelbliches Oxydhydrat mit so großer Oberflächenspannung, so voluminös, daß es, wie jenes glatt durch gehärtetes Filtrierpapier hindurch läuft. Es ist in Mineralsäuren gerade so löslich, wie das FREMYsche weiße Oxydhydrat, in Essigsäure aber zeigt es sich, wie die schwachgelbliche Färbung voraussehen läßt, kaum noch löslich. Ist dagegen das getrocknete Platinat orange, ist es also kaum noch in Wasser löslich, so hinterbleibt beim Ausziehen

¹ Die Reaktion beruht nicht, wie z. B. FRESENIUS (qualit. Analyse 1895, S. 219) angibt, auf Reduktion von Platinchlorid zu Platinchlorür; denn auch Kaliumplatinchlorür gibt mit Zinnchlorür diese Färbung. Aus der roten, schwach sauren oder neutralen Lösung wird beim Kochen ein rotbrauner, dem Eisenoxydhydrat ähnlicher, flockiger Niederschlag gefällt. Es besteht aus einer Zinnplatinsauerstoffverbindung mit viel mehr Zinn als Platin, die sich in konzentrierter Salzsäure löst mit roter Farbe und aus der Lösung mit Äther sich ausschütteln läßt. Die Trennung von Zinn und Platin ist nicht ganz einfach, und die Analyse daher noch nicht zum Abschlufs gelangt.

mit Essigsäure ein ockergelbes gut filtrierbares natronhaltiges dichtes Pulver, ein wasserärmeres Oxyd, das, über Chlorcalcium getrocknet, entgegen TOPSÖE, in konzentriertem Ammoniak, in $\frac{2}{1}$ n. Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich, in Natron und konzentrierten Säuren aber noch löslich ist und sich auch sonst wie das FREMYSche bis zur gleichen Farbe getrocknete Präparat verhält. Ich vermute daher, daß von DÖBEREINER und TOPSÖE die Löslichkeitsversuche mit dem frisch gefällten Oxydhydrat vor dem Trocknen, also mit dem Präparate größerer Oberflächenenergie vorgenommen wurden, das sich erst beim Trocknen unter Wasserverlust in das ockergelbe, weniger lösliche Produkt umwandelte.

Beim Lösen des schwarzen schwerlöslichen Platindioxyds in warmer konzentrierter Salzsäure zeigt sich eine merkwürdige Erscheinung. Wird nämlich die Lösung beim Erwärmen im Wasserbade nicht geschüttelt, so bildet sich naturgemäß beim Lösungsbeginn am Boden über dem Oxyd zunächst eine konzentrierte Lösung von Platinchlorid. Schüttelt man danach um, so löst sich in dieser Chlorplatinsäure der Rest des Oxyds nunmehr spielend leicht auf. Es verhält sich also ähnlich wie Kupfer¹, das sich in Salpetersäure erst dann lebhaft zu lösen beginnt, wenn die anfangs nur sehr langsam entstehende Salpetersäure eine gewisse Konzentration erlangt hat. Daß es sich in der Tat so verhält, ist daraus ersichtlich, daß die Lösung erheblich schneller eintritt, wenn man dem Oxyd von vornherein etwas Chlorplatinsäure zufügt, gerade wie sich Kupfer in Salpetersäure, welche Stickoxyde enthält, d. h. in rauchender Salpetersäure sofort stürmisch zu lösen beginnt.

Viel auffallender noch wie beim Platinoxid ist die Erscheinung beim wasserarmen Platinoxidul, das in konzentrierter Salzsäure ebenso schwer löslich ist. So gelang es mir nicht, wie ich schon früher² mitteilte, das ganz wasserfreie Platinoxidul, welches ich durch direkte Oxydation von Platinschwamm in Sauerstoff erhielt, durch halbstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure spurenweise in Lösung zu bringen, während dies unschwer nach Zufügung von Spuren Platinchlorür zu erreichen war. Es handelt sich hier offenbar, wie beim Kupfer, um eine in der Art ihrer Wirkung noch aufzuklärende Antokatalyse, d. h. eine katalytische Beschleunigung, deren Ursache, die Spezialkatalysatoren Platinchlorid bzw. -chlorür im

¹ OSTWALD, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1901), 1001.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3498.

Laufe der Reaktion erst entstehen. Die Frage nach einer Zwischenbildung von leicht reagierendem Oxychlorid, bzw. Oxychlorür des Platins dürfte für eine Deutung dabei zunächst ins Auge zu fassen sein.

Platindioxyd als Oxydationsmittel. Platinoxyd wie Oxydul sind exotherme Oxyde, die also freiwillig unter Verlust an freier Energie sich aus Sauerstoff und Platin bilden müssen, und wie ich zeigte, auch tatsächlich bilden. Ihr Sauerstoff kann daher kein größeres Oxydationspotential besitzen als freier Sauerstoff. Die Geschwindigkeit der Reaktionen ist aber bei solchen Edeloxyden wie bei manchen exothermen Superoxyden viel größer, als bei molekularem Sauerstoff, weil der vielleicht nur langsame Verlauf der Molekelspaltung des Sauerstoffs hier erübrigt. Das Oxydationspotential aber ist dabei naturgemäß *ceteris paribus* um so größer, je schwächer exotherm das Oxyd ist, je edler das Metall, d. h. je weniger Energie zur eigenen Zersetzung von der zu gewinnenden aufzuwenden ist. Daher sind die Platinoxide vortreffliche Oxydationsmittel, und das Oxydul als die Primärstufe der Platinoxidation, mit dem geringeren Verlust an freier Energie, wiederum ein stärkeres als das Oxyd.

Durch Wasserstoff wird das gelbe Oxydhydrat in der Kälte langsam und allmählich reduziert, zuweilen unter schwachem Erglühen. Beim wasserärmeren schwarzen Oxydhydrat dagegen ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion gering, bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht sichtbar, erst wenn schwach erwärmt wird, geht die Reaktion unter lebhafter Feuererscheinung vor sich. Ist dagegen einem wasserarmen Dioxyd etwas Oxydul beigemischt, dadurch, daß man es durch Erhitzen auf 400° zur teilweisen Zersetzung gebracht hat (s. Vers. 9 b), so tritt Reduktion unter Feuerscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, weil Platinoxydul reaktiver ist als Dioxyd. Da Platindioxyd langsam, das entstehende Oxydul sehr schnell reduziert wird, so tritt auch bei wenig aktivem Dioxyd allmählich Reaktionssteigerung ein, bis das an der Oberfläche dabei entstehende metallische Platin die Reaktion zum Schlusse wieder verzögert.

Versuch 4. Es wurde das festgestellt, indem ich 80 ccm Wasserstoff in einer Burette¹ über Quecksilber auf 0.25 g eines Platindioxyds wirken liefs,

¹ Apparatur s. b. L. WÖHLER, Über die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins, Karlsruhe 1901, S. 61.

das mehrere Wochen auf über 300° erhitzt worden war und nur noch 2.7 % Wasser enthielt. Es trat in den ersten Minuten keine sichtbare Reaktion ein, und nach einer halben Stunde war erst eine Abnahme von 3 ccm wahrzunehmen, in der folgenden Stunde aber bereits eine Volumverminderung von 20 ccm, in der nächsten Stunde eine weitere von 5 ccm, worauf die Kontraktion gleichmäßig langsam pro Stunde etwa um 2 ccm fortschritt, bis ein Volumen von insgesamt etwa 50 ccm nach 56 Stunden absorbiert, das Dioxyd alsdann völlig zu Metall reduziert war. Platinoxydulhydrat — 0.2 g — dagegen reagierte äußerst lebhaft mit Wasserstoff, so daß momentan 31 ccm unter Glühen und Sintern des Platins absorbiert wurden, in der folgenden Stunde nur noch 2.7 ccm und darauf auch nach weiteren 12 Stunden nichts mehr. Das restierende Platin war an der Oberfläche völlig metallisch geworden. Das bei 100° getrocknete Oxydul verhält sich vollkommen analog.

Knallgas wird von dem Oxydhydrat mit annähernd zwei Molekeln Wasser oder weniger zur Explosion gebracht, das weißse bis strohgelbe wasserreichere Oxydhydrat drückt infolge Wärmeverbrauch zur Wasserverdampfung die Reaktionstemperatur zu sehr herab, es glüht und funkt unter Dampfbildung nur darin ohne Detonation.

Organische Säuren werden beim Kochen mit Platindioxydhydrat oxydiert, das Oxyd dabei zu metallischem Platin reduziert.

Versuch 5 a. Braunes, bei 180° getrocknetes Oxydhydrat wurde 4 Stunden mit $\frac{1}{4}$ n. Oxalsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung — Prüfung mit Kalkwasser — gekocht. 0.0678 g des schwarzen Rückstandes gab beim Glühen in Kohlendioxyd keine Spur Sauerstoff mehr ab.

b. Ein anderes ockergelbes Platinoxydhydrat — auf dem Wasserbad getrocknet — wurde 4 Stunden mit Oxalsäure gekocht und war zum Teil noch unverändert braungelb, zum Teil zu schwarzem metallischem Platin geworden. Ersteres wurde abgeschlämmt. 0.0818 g des schweren Rückstandes ergab beim Glühen keine Gasentwicklung.

c. Schwarzes, ganz wasserarmes Oxydhydrat wird ebenfalls durch langes andauerndes Kochen mit Oxalsäure völlig zu Metall reduziert.¹

Danach ist wohl anzunehmen, daß ein Platinoxyduloxalat — wohl richtiger Platosoxalsäure — als Zwischenprodukt aus ockergelbem reinem Oxyd nicht entsteht, wie DÖBEREINER² angibt, daß

¹ Das wasserreiche gelblich weißse Oxydhydrat wird von $\frac{1}{4}$ n. Oxalsäure beim Kochen zuerst vorübergehend zu dunkelbrauner, weil oxydulhaltiger, Flüssigkeit gelöst, die schnell heller wird, sich oxydiert, aber noch genug Oxydul enthält, um es durch die schwarze Fällung von Platinoxydulhydrat mit Soda nachzuweisen.

² Pogg. Ann. 28 (1833), 181.

dieser vielmehr, wie SÖDERBAUM¹ vermutet, das Natriumsalz dieser Säure in Händen gehabt hat, was bei dem von mir nachgewiesenen Alkaligehalt seines Oxyds recht wahrscheinlich ist.

Selbst Essigsäure reduziert beim Kochen unter Kohlendioxydentwicklung das wasserhaltige gelbe und das wasserarme schwarze Oxydhydrat zu absolut sauerstofffreiem Metall, und man darf daher bei der Darstellung des Dioxyds nach dem Zusatz von Essigsäure zur Neutralisation nicht lange oder heftig kochen, weil sich sonst viel Metall abscheidet.

Hydroperoxydlösung reduziert Dioxydhydrat nur sehr langsam, nur bei fortgesetzter Einwirkung unter dauerndem Kochen und Rühren, und zwar sowohl in saurer als alkalischer Lösung. Die Sauerstoffentwicklung hierbei, die beim Dioxyd nur sehr schwach, beim Erwärmen zwar etwas stärker, immerhin aber unverhältnismäßig schwächer ist als beim Oxydul oder Platinmohr, ist in alkalischer Lösung, wie allgemein der Hydroperoxydzerfall, schneller beendet als in saurer. Das wasserreichere weiße und das auf dem Wasserbade getrocknete gelbe Oxydhydrat wirkt auch in alkalischer Lösung nur äußerst schwach zersetzend auf Hydroperoxyd, so daß nach dreistündigem Kochen die Reaktion noch lange nicht beendet war. Das Oxydhydrat war danach in Sauerstoffgehalt und Farbe anscheinend unverändert.

Versuch 6 a. 500 ccm 3 %igen Hydroperoxyds — aus 30-gewichtsprozent. reinstem Präparat (MERCK) — angesäuert mit 6 ccm $\frac{2}{1}$ n. Schwefelsäure — etwa 0.1 % —, liefen langsam unter fortwährendem lebhaftem Kochen und Turbinieren zu einem zuvor auf 180° erhitzt gewesenen schwarzen Oxydhydrat. Darauf wurde noch bis zur völligen Zersetzung des Hydroperoxyds gekocht und gerührt und das Platinoxid nunmehr nach Auswaschen und Trocknen wie gewöhnlich analysiert.

Angew.: 0.1358 g; reines met. Pt: 0.1048; O₂: 0.0131 = 11.12 %; ursprünglich 14.1 % O₂

b. Dem Oxyd wurden 0.6 g Natron hinzugefügt, worauf das heiße Hydroperoxyd unter Kochen in sonst gleicher Weise zulief.

Angew.: 0.1010 g; reines met. Pt: 0.0784; O₂: 0.0109 = 12.2 %; ursprünglich 14.1 % O₂.

c. Ockergelbes Oxydhydrat wurde genau so mit Alkali versetzt und 500 ccm Hydroperoxyd allmählich und heiß unter Kochen und Rühren hinzugegeben und schließlich noch eine halbe Stunde gekocht. Das Oxyd hatte

¹ GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, Lehrb. d. anorg. Chemie IV, S. 1183.

dabei unter Alkaliaufnahme — es enthielt etwa 4.5 % Na_2O — Platinoxydnatron gebildet.

Angew.: 0.2142 g; reines met. Pt: 0.1483; O_2 : 0.0236 = 13.5; vorher 14.1 % O_2 .

Dissoziation von Platindioxyd. Es ist bereits früher¹ von mir mitgeteilt worden, daß zwecks Darstellung und Identifizierung des Oxyds, welches ich durch Oxydation von metallischem Platin mit Sauerstoff erhielt, die Temperatur merklicher Zersetzung der Platinoxyde bestimmt werden mußte. Der präziseste Weg hierzu wäre der gewesen, den Dissoziationsdruck der zu vergleichenden Platinoxyde bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, bei denen das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Platinoxyd und Platin meßbar ist und aus der Verschiedenheit der Dissoziationsdrucke auf das Verhältnis der Temperaturen merklicher Zersetzung zu schließen. Oder man kann den weniger exakten Weg gehen und bestimmt direkt die Temperatur, bei der unter gleichen Bedingungen — etwa innerhalb einer Stunde bei annähernd gleichen Mengen — eben eine merkliche Zersetzung der Oxyde beginnt.

Die erste Methode ist bei den Oxyden des Platins nicht anwendbar, da der der Zersetzung entgegengesetzte Vorgang, nämlich die Bildung von Oxyd, infolge Sinterns des sich bildenden metallischen Platins, bei der zu diesen Versuchen notwendigen Temperatur mit dem Fortschreiten des Prozesses immer langsamer wird, so daß bei scheinbarer Druckkonstanz der Sauerstoffdruck nicht mehr dem wahren Gleichgewichtsdruck des Oxyds entspricht, sondern diesen beträchtlich übersteigt. Die Temperatur eben bemerkbar werdender Zersetzung wurde deshalb im Kohlendioxydstrome bestimmt, das entweichende Gas über Kali aufgefangen und gemessen. Diese Bestimmung wurde beim Oxydul einmal vergleichsweise auch dadurch ausgeführt, daß das Oxydul im Vakuum geglüht und ein plötzlich ansteigender Druck am Manometer als beginnende Zersetzung gedeutet wurde. Es erwies sich dies aber als weniger zweckmäßig, da das Verdampfen des stets, wie erwähnt, in den unzersetzten Platinoxyden enthaltenen Wassers und seine nur teilweise Kondensation an den kälteren Stellen des Apparates experimentelle Schwierigkeiten darbietet. Die Apparatur und Ausführung wurde bereits beschrieben.²

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3494.

² *I. c.* S. 3496, Z. 11 v. o. ist in der Berechnung des Versuchsergebnisses ein Druckfehler stehen geblieben. Es muß heißen: „so ergibt sich, daß bei

Als Resultat wurde dabei festgestellt, daß Platindioxydhydrat sich im Kohlendioxyd schon gegen 300° merklich zu Platinoxydul zersetzt, das unter gleichen Bedingungen erst bei etwa 400° merkliche Gasentwicklung zeigt. Da aber das aus dem Oxydhydrat entstandene und als solches nachgewiesene Oxydul sich langsamer zersetzt als ursprüngliches Oxydulhydrat; das durch Autoxydation von Platin im Sauerstoff entstandene wasserfreie Oxydul aber wieder langsamer als jenes erstere, so wurde früher die Vermutung ausgesprochen, daß dies im verschiedenen Wassergehalt seinen Grund habe. Es erübrigte noch, dafür zahlenmäßige Belege zu geben.

Versuch 7 a. Gelblich weißes Platindioxydhydrat entwickelte, nachdem es unterhalb 350° in Kohlendioxyd 24 Stunden, und unterhalb 450° noch 24 weitere Stunden erhitzt war, und allmählich hierbei, immer langsamer an Gewicht abnehmend, die Hälfte seines Sauerstoffs abgegeben hatte, also ganz aus Oxydul bestand, bei 460° in 7 Stunden nur 5 ccm, d. h. 50 % der noch darin vorhandenen 10 ccm von ursprünglich 21 ccm Sauerstoff. Daß das Platindioxyd hierbei erst zu Oxydul wird und nicht gleich primär in Platin und Sauerstoff zerfällt, dafür ist der Beweis durch Ausfällung des Oxydulhydrats aus der Lösung des halb zersetzten Oxyds schon früher erbracht worden.

Angew.: 0.2862 g = 21 ccm Sauerstoff; $C = 741$ mm, $t = 19.6^{\circ}$.

Zeit	Temperatur	ccm Sauerstoff	} = 11 ccm 47 % des Oxydsauerstoffs
Nach $2\frac{3}{4}$ Stdn.	305°	2.6	
$2\frac{1}{2}$	315	1.6	
15	345	3	
6	375	1.4	
$2\frac{1}{2}$	390	0.7	
14	410	1.7	
7	460	5 ccm	

7 b. Im Gegensatz hierzu zeigte ein Oxydulhydrat, obwohl es zwischen 392 und 460° bereits zur Hälfte zerfallen war, schon in $1\frac{1}{2}$ Stunde 7 ccm Gasentwicklung, d. h. 50 % des zuvor noch vorhandenen Sauerstoffgehaltes.

Angew.: 0.485 g = 27 ccm Sauerstoff.

Zeit	Temperatur	ccm Sauerstoff	} = 13.5 ccm = 50 % des Sauerstoffs
Nach $2\frac{1}{2}$ Std.	zw. $392-431^{\circ}$	5	
3	$431-455$	8.5	
$1\frac{1}{2}$	460	7	

420° in etwa 3 Stunden zersetzt waren $\frac{31.0 - 13.5}{92.0 - 13.5} = 23\%$ (anstatt $\frac{310 - 19.5}{860 - 19.5} = 32\%$). Ferner muß es heißen (Z. 8 v. o.): „bei 420° in 2 Stunden 31.0, in weiteren 13 Stunden 86.0 mm“ (anstatt 310 u. 860 mm).

Die Ursache der leichteren Zersetzlichkeit dieses Oxydulhydrats gegenüber dem aus Oxydhydrat entstandenen, ist darin zu finden, daß jenes, ein wasserhaltiges Produkt, zuvor nur 10 Stunden hindurch zwischen 350 und 455° erhitzt worden war und nach den Erfahrungen an andern Platinoxidulpräparaten — s. S. 458, Vers. 6 c — danach noch an 6—7 % Wasser enthielt, während das Platinoxidul aus Platindioxyd nur sehr wasserarm war; denn Platindioxydhydrat gibt sein Wasser viel leichter ab als Oxydul — s. Vers. 11 a —, und es war zudem vorher 48 Stunden hindurch auf 300—450° erhitzt worden.

Um dies direkt nachzuweisen, wurde ein wasserhaltiges Platinoxidulhydrat (Vers. 8a) mit einem wasserarmen Präparat (Vers. 8b) gleichzeitig in Kohlendioxyd auf 390—400° 13 Stunden hindurch erhitzt, und vorher und nachher von beiden Substanzen volumetrisch und durch Analyse des Rückstandes Sauerstoff und Wasser bestimmt. Das Präparat 8a war im Vakuumexsikkator getrocknetes Oxydulhydrat mit dem nach Analyse S. 457, Vers. 1 der Formel $\text{PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Gehalt von Sauerstoff — 7.6 % — und Wasser — 14.4 % —. Präparat 8b war ein Oxydulhydrat — s. S. 458, Vers. 6 c —, das in Sauerstoff zuvor auf etwa 300° 14 Tage hindurch, darauf auf 365° noch 5 Tage und schließlich bei 405° noch 16 Tage lang erhitzt war und dann 7.42 % Sauerstoff und 6.3 % Wasser enthielt. Das Ergebnis war folgendes: Das wasserhaltige Oxydul 8a enthielt nach dem Versuch nur noch 1.0 % Sauerstoff und 2.8 % Wasser, war also fast ganz — zu 87 % — zersetzt. Das wasserarme Präparat 8b dagegen enthielt 7.6 % Sauerstoff und 5.85 % Wasser, war also im Sauerstoffgehalt, wie zu erwarten stand, unverändert. Es sei daran erinnert,¹ daß ganz wasserfreies Platinoxidul aus Platin und Sauerstoff in Kohlendioxyd selbst bei 420° sich völlig unverändert erhielt.

Vers. 8a. Angew.: 0.1396 g; met. Pt: 0.1340; O_2 : 0.0014 = 1.0 % Sauerstoff.

8b. Angew.: 0.1537 g; met. Pt: 0.1337; O_2 : 0.0110 = 7.6 % Sauerstoff.
Glühverlust: 0.0200; Differenz: 0.0090 = 5.85 % Wasser.

¹ In Kohlendioxyd oder im Vakuum muß die Zersetzung natürlich leichter von statten gehen als in Luft oder Sauerstoff, und zwar um so abweichender, je oxydierbarer der Rückstand ist, je

¹ l. c. S. 3499.

leichter sich in Sauerstoff ein meßbares Gleichgewicht herstellt. Es wurde daher weißes Platindioxydhydrat einmal in Kohlendioxyd — Vers. 9a —, ein andres Mal in Sauerstoff — Vers. 9b — auf 430° je 24 Stunden hindurch erhitzt und Sauerstoff im Rückstande bestimmt. Dasselbe wurde mit Platinoxydulhydrat — Vers. 10a und b — ausgeführt. Das Resultat war, wie nach der von mir gezeigten Oxydierbarkeit des Platins in Sauerstoff zu erwarten stand, daß das in Kohlendioxyd geglühte Dioxyd mit ursprünglich 14.1% Sauerstoff nur noch 2.3% Sauerstoff enthielt; zu 84% also zerfallen war, das in Sauerstoff geglühte dagegen noch 8.0% enthielt, also noch nicht einmal völlig zu Oxydul — mit 7.6% Sauerstoff — geworden, nur zu 43% zerfallen war. Das Oxydul, in Kohlendioxyd geglüht, war völlig zersetzt, das in Sauerstoff geglühte enthielt noch 3.24% Sauerstoff, war also nur zu 57% zerfallen.

Vers. 9 a. Angew.: $0.2301\text{ g PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; met. Pt: 0.2096 ; O_2 : $0.0049 = 2.3\%$ Sauerstoff.

b. Angew.: $0.2309\text{ g PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; met. Pt: 0.2033 ; O_2 : $0.0177 = 8.0\%$ Sauerstoff.

10 a. Angew.: $0.5657\text{ g PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; met. Pt: 0.5650 ; O_2 : $0.0000 = 0\%$ Sauerstoff.

b. Angew.: $0.5902\text{ g PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; met. Pt: 0.5532 ; O_2 : $0.0185 = 3.24\%$ Sauerstoff.

Das Oxydul gibt niedrigere Zahlen als das Oxyd, weil Oxydhydrat, wie erwähnt, viel früher das Wasser abgibt, als Oxydulhydrat, daher bei der Versuchstemperatur viel wasserärmer geworden war und deshalb, wie oben gezeigt, sich langsamer zersetzen muß als Platinoxydul. Daß ein sehr wasserarmes Platinoxydul mit nur 0.7% Wasser sich in Sauerstoff noch langsamer zersetzt als das obige Platinoxydul aus Platindioxyd, bei gleicher oder auch noch höherer Temperatur unter gleichen Umständen noch mehr Sauerstoff enthält, zeigt folgender Versuch.

Vers. 11. Es wurde Platinoxydulhydrat 20 Stunden hindurch bei 225° getrocknet und enthielt dann noch 7.2% Wasser, entsprechend der Formel $\text{PtO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Alsdann wurde 14 Stunden lang auf 430° und darauf noch 23 Stunden auf 460° in Sauerstoff erhitzt. Es hatte darauf nur noch 6.3% Sauerstoff (anstatt der ursprünglichen 7.6%) aber nur noch 0.7% Wasser.

a. Angew.: 0.1619 g Oxydul ; met. Pt: 0.1486 ; O_2 : $0.0100 = 6.3\%$ Sauerstoff.

Glühverlust: 0.0112 ; Differenz: $0.0012 = 0.7\%$ Wasser.

Dieses sehr wasserarme Präparat wurde darauf 24 Stunden hindurch auf 510° im elektrischen Ofen erhitzt und nahm dabei — durch Gewichtszunahme direkt konstatierbar (0.0349 g auf 1.3881 g Substanz) — 2.5 % Sauerstoff auf, so daß es darnach 8.8 % enthielt — Analyse 11 b ergab 8.6 % —, sich also zum Teil wieder zu Dioxyd oxydiert hatte.

b. Angew.: 0.1564 g Substanz; met. Pt: 0.1389; O_2 : 0.0130 = 8.6 % Sauerstoff.

Ob hiermit Gleichgewicht erreicht war, wurde nicht festgestellt. Bei weiterem Erhitzen nämlich auf 560° trat in 24 Stunden völliger Zufall ein.

c. Angew.: 0.4873 g Substanz; met. Pt: 0.4859; O_2 : 0.0000 = 0 % Sauerstoff.

Bei erneutem Erhitzen auf 560° war nach 24 Stunden nur noch ein Gewichtsverlust von weniger als 0.15 % wahrnehmbar, vielleicht von Spuren noch vorhandenen Wassers herrührend. Wurde die Temperatur nunmehr wieder auf 510° heruntergebracht, so trat trotzdem keine Sauerstoffaufnahme in 24 Stunden wieder ein, und ebensowenig in der gleichen Zeit bei 470° . Es liegt das, wie ich schon früher nachwies¹ und oben erwähnte, an dem Einfluß der Verteilung, die bei dem gesinterten Platin nach dem Erhitzen auf 560° , besonders an der Oberfläche, nur sehr gering ist. Wurde die Oberfläche durchstoßen und die Platinmasse aufgelockert, so war bei 510° wenigstens spurenweise Oxydation wahrzunehmen. Es wurden dann von 0.6 g in 24 Stunden 1.5 mg Sauerstoff aufgenommen.

Daraus geht hervor, daß wasserfreies Platinoxydul in Sauerstoff bei 510° jedenfalls noch beständig ist, daß man daher seine Darstellung aus möglichst fein verteiltem Schwamm und Sauerstoff am besten bei dieser Temperatur vollzieht, daß man aber 560° dabei nicht überschreiten darf. Es wurde das direkt an Platinschwamm geprüft, der in Sauerstoff erhitzt und darauf gewogen wurde. 2.67 g Schwamm, völlig wasserfrei, nahmen dabei in 24 Stunden bei 510° schon 15 mg (= 0.6 %) Sauerstoff auf — die weitere Oxydation geht dann freilich um so langsamer vor sich, je länger bereits erhitzt worden war —, um nach 24 Stunden bei 560° wieder 15 mg zu verlieren. Eine nach dem Erkalten wägbare Sauerstoffaufnahme konnte nach jeweilig 24 stündigem Erhitzen bei 610, 635, 720, 780 und 975° nicht mehr ermittelt und auch nach obigem nicht erwartet werden. Die von BODLÄNDER² jüngst gelegentlich beobachtete Absorption von Sauerstoff durch Platindraht, bei $700\text{--}900^{\circ}$, unter Dunkelfärbung des Drahtes, ist, wie BODLÄNDER schon selbst anmerkt, nicht auf Rechnung des von mir aus Platin und Sauerstoff hergestellten Platinoxyduls zu setzen, das in Sauerstoff ja schon bei 560° zerfällt. Es scheint, daß vielleicht bei höherer Temperatur ein endothermes Oxyd sich bildet,

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 3493.

² Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903), 790.

das beim Erkalten wieder zerfällt. Damit würde der von mir konstatierte Mangel an Gewichtszunahme und BODLÄNDERS Angabe über die Reaktionsunfähigkeit solchen Platins gegen Schwefeldioxyd nach dem Wiedererkalten zu erklären sein. Die Dunkelfärbung so vorbehandelten Platindrahtes aber wäre dann nur die Folge einer Auflockerung des Platins infolge Zerfall des endothermen Oxyds.

Ganz ähnliche Verhältnisse walten beim Palladium ob. Es oxydiert sich in Sauerstoff bei 810° schon in einer Stunde zu mehr als 80% Palladiumoxydul, PdO , das entstandene Oxydul zerfällt in einer Sauerstoffatmosphäre wieder bei 850° , genau wie das aus Chlorür hergestellte Oxydul. Bei höherer Temperatur nimmt Palladium, wie das Platin, an Gewicht nicht zu, wenigstens nach dem Erkalten nicht feststellbar. Doch weiß man aber, daß geschmolzenes Palladium, also bei etwa 1400° , viel Sauerstoff aufnimmt und diesen beim Erkalten wieder unter „Spratzen“ entläßt, welche Erscheinung Palladium noch stärker zeigt als Silber. Es soll über diese Verhältnisse am Palladium und Silber in einer bald beendeten Untersuchung eingehend berichtet und nur ihr Zusammenhang mit der Oxydierbarkeit des Platins jetzt schon betont werden, um dies Gebiet mir noch einige Zeit zu wahren.

Platindioxyd. Wie bereits erwähnt, läßt sich, entgegen allen Literaturangaben, Platindioxydhydrat nicht ohne Zersetzung völlig entwässern. Die Anregung BERZELIUS¹, aus Platinnitrat durch Erhitzen wasserfreies Platindioxyd möglicherweise zu gewinnen, erledigt sich dadurch, daß Nitrat erst aus Oxydhydrat und Salpetersäure durch Eindampfen im Vakuum dargestellt wird, wasserhaltig ist und daher nicht ohne Zersetzung entwässert werden kann. Ein käufliches Nitrat wurde 35 Tag ehindurch auf $250\text{--}280^{\circ}$ erhitzt und war in den letzten 10 Tagen im Gewicht völlig konstant geblieben. Es war dann frei von Salpetersäure — Prüfung der Sodaabkochung mit Diphenylamin —, enthielt aber noch 7.5% Na_2O , bezogen auf wasserfreies Oxyd, das sich jedoch hierauf, wie ich fand, durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure völlig ausziehen läßt, und 6% Wasser. Im übrigen war das Produkt aber rein, und es verhält sich in seinen Eigenschaften — schwarzes Aussehen, äußerst geringe Löslichkeit u. s. w. — völlig analog dem gleicherweise vorbehandelten weißen Platindioxydhydrat. Bei andauerndem Kochen selbst mit konzentrierter Salzsäure gehen nur

¹ Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 7 (1813), 58.

geringe Spuren in Lösung, nachweisbar durch Gelbfärbung mit Zinnchlorür.

Vers. 12. Angew.: 0.3841 g Substanz; met. Pt: 0.2874 g; O₂: 0.0461 = 13.82 % (theroet. für PtO₂: 14.1 %).

Na₂O: 0.0269 = 7.5 %; Glühverl.: 0.0698; Differenz: 0.0287 = 6.2 % Wasser.

II. Platintetroxyd, Pt₃O₄.

Platintetroxyd wurde von JÖRGENSEN¹ dargestellt durch Erhitzen von Natriumplatinchlorid mit Soda bis eben zum Schmelzen, Ausziehen der Schmelze mit Wasser, darauf mit Salpetersäure, schließlich mit Königswasser, zur Entfernung des Platins, bis der Auszug nicht mehr gelb gefärbt ist, und das Produkt wurde nach dem Auswaschen mit Wasser bei 110° getrocknet. Der Sauerstoff, als Glühverlust durch Wägung des Platinrückstandes nach dem Glühen vor dem Gebläse bestimmt, entsprach in zwei Analysen der Formel Pt₃O₄, unter der Voraussetzung, daß die Substanz einheitlich aus reinem Oxyd bestand. Wie schon einleitend bemerkt wurde, sind diese Voraussetzungen unzutreffend.

Verfährt man nach diesen Angaben, so erhält man, nach dem Auszug mit Wasser, verdünnter Salpetersäure und Salzsäure etwa ein Drittel des angewandten Platins als einen dunkelbraunen Schlamm, von dem wieder ein großer Teil in Königswasser (metallisches Platin) löslich ist. Das vollständige Ausziehen löslicher Produkte ist jedoch sehr schwer. Auch wenn der Auszug mit Königswasser nicht mehr gelb gefärbt ist, kann man trotz weiterer 25 Auskochungen mit Königswasser immer noch Platin im Filtrat nachweisen, indem man eindampft, mit Wasser aufnimmt durch ein gehärtetes Filter dekantiert und Zinnchlorür hinzufügt. Die Färbung ist dann allerdings nicht mehr rot, aber noch deutlich gelb. Läßt man das Präparat an der Luft einige Tage stehen, so oxydiert sich das darin noch vorhandene metallische Platin und wird darauf wieder in Salzsäure wenig löslich.

Außerdem enthält das so vorbehandelte Präparat noch 4—5 % Na₂O, das auch durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure nur um weniger als 1/2 % zu verringern war (Vers. 4c). Ferner enthielt die Substanz noch immer, wie die Platinoxide allgemein, sehr schwer entfernbare Wasser. Der Sauerstoffgehalt aber ist je nach

¹ *Journ. prakt. Chem.* [2] **16** (1877), 345; s. a. BERZELIUS, *J. B.* **9** (1830), 111 und CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* [1] **39** (1846), 90.

der bei der Darstellung angewandten Temperatur wechselnd. Wurde die Temperatur der Schmelze nach Vorschrift recht niedrig gehalten, so erhielt man Präparate von der Zusammensetzung des Dioxyds mit 14.0% Sauerstoff (berechnet für PtO_2 : 14.1%) und mit 3—5% Wasser (Vers. 1—3). Wurde die Schmelze absichtlich höher erhitzt, so entstand ein Produkt, annähernd von der Zusammensetzung des Oxyduls mit 8.4—8.5% Sauerstoff (berechnet für PtO : 7.6%), mit noch 1% Wasser (Vers. 4), bei einem Versuch gar nur 7.1% oder Sauerstoff (Vers. 5).

Die Substanz gibt nur schwer ihr Wasser ab. Nach fünfständigem Trocknen bei 120° enthielt ein Präparat noch ca. 5% Wasser, als Tröpfchen beim Glühen sichtbar (Vers. 3). Nach 50ständigem Trocknen enthielt es noch 2.2% (Vers. 1 b). Der Sauerstoff geht, wie bei alkalihaltigem Platinoxid allgemein, in Kohlendioxyd geglüht, nur sehr schwer und unvollkommen fort (Vers. 1 a), und beim darauffolgenden Glühen im Wasserstoff, oder wenn sehr heftig vor dem Gebläse geglüht wird, werden noch 1.6—2% abgegeben, wie bei Versuch 1 b, 2 und 3 besonders festgestellt wurde.

Veruch:	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a
Wasser:	3.5	2.2	3.3	—	5.2 %
Sauerstoff:	12.13 (i. CO_2 geglüht)	13.75	13.45	13.52	—

Vers. 3 b: Angew.: 0.3198 g; met. Pt: 0.2611; O_2 : 0.0426 = 14.03 %.

H_2O (direkt bestimmt): 0.0161 = 5.0 %.

Analyse 3 a verunglückte, bevor konstantes Gewicht vor dem Gebläse erreicht wurde. Bei Versuch 4 wurde eine Bestätigung der autokatalytischen Lösungsbeschleunigung des Platinoxiduls in Salzsäure beobachtet. Nachdem 35 mal mit Königswasser je 4—6 Stunden ausgekocht war, so daß kaum noch Spuren in Lösung gingen, wurde mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, und nun löste sich von dem Rückstande noch über die Hälfte zu der dunkelbraun-roten Lösung von Platinchlorür. Der Rest, jedenfalls wasserärmer und unlöslicher, war nicht mehr braun und schlammig, sondern tiefschwarz und pulverig. Er wurde mit Königswasser und dann mit Wasser ausgewaschen, bei 110° getrocknet und analysiert.

Vers. 4 a. Angew.: 0.2682 g; met. Pt: 0.2321; Na_2O : 0.0124 = 4.6 %; O_2 : 0.0217 = 8.55 %.

Vers. 4 b. Angew.: 0.2478 g; met. Pt: 0.2154; Na_2O : 0.0102 = 4.2 %; O_2 : 0.0197 = 8.37 %.

Vers. 4 c. Angew.: 0.2312 g; mit konz. H_2SO_4 erwärmt; Na_2O : 0.0098 = 4.0 %; H_2O (direkt bestimmt): 0.0024 = 1.04 %.

Vers. 5. Angew.: 0.1960 g; met. Pt: 0.1329; H_2O : 0.0029 = 2.0 %; O_2 : 0.0102 = 7.13 %.

JÖRGENSEN erhielt einen Sauerstoffgehalt — 9.6 und 9.7% —, der zwischen demjenigen des Dioxyds — 14.1% — und Oxydul —

7.6% — liegt, aber noch höher als derjenige der Analyse 4 — 8.5% — ist. Bei der Bestimmung des Gewichtsverlustes hat JÖRGENSEN den Wassergehalt von 1—2% mit als Sauerstoff erhalten. Das vorhandene Alkali hat andererseits bei seiner Berechnung den Sauerstoffgehalt um wenig, nur um 0.5% bei 5% Alkali, herabgedrückt. Die beiden Fehler können daher nicht sehr ins Gewicht fallen, da sie sich nahezu aufheben. Es muß also angenommen werden, daß nur zufällig das JÖRGENSENSCHE Produkt einen Glühverlust hatte, der dem Platintetroxyd entsprach, daß es aber tatsächlich nur ein Gemenge aus Oxydul und Dioxyd mit Oxydnatron und etwas Wasser darstellte.

Von vornherein ist anzunehmen, daß beim Schmelzen von Natriumchloroplatinat mit Natriumkarbonat und Auskochen der Schmelze mit Säure Platindioxydhydrat, bezüglich das Natriumsalz desselben, das Platinat entsteht, wie das auch Versuch 1—3 bestätigt. Beim höherem Erhitzen muß dieses jedoch zerfallen, und es ist oben gezeigt worden, daß Platinoxid viel früher zerfällt als Oxydul. So mag es kommen, daß bei höherer Temperatur mehr Oxydul, bei niederer fast nur Dioxyd entsteht, JÖRGENSEN aber ein Oxyd mittlerer Mischung erhielt. Die von JÖRGENSEN beschriebene Unangreifbarkeit des fraglichen Produkts in allen Säuren, auch in Königswasser, im Verein mit seiner schweren Sauerstoffabgabe und oxydierenden Wirkung gegen Ameisensäure und Leuchtgas oder Wasserstoff, konnten leicht zu der Annahme führen, daß hier ein neues Oxyd vorliegt, da nach den widerspruchsvollen Literaturangaben die anderen Oxyde löslich sind und den Sauerstoff leicht abgeben. Wie bereits beim Platindioxydhydrat bemerkt wurde und beim Oxydul noch weiter ausgeführt werden soll, zeigen die wasserarmen Präparate dieser beiden Oxydationsstufen, abweichend von den frischgefällten, die gleichen Eigenschaften wie das von JÖRGENSEN erhaltene Produkt, was dem verdienstvollen dänischen Forscher damals nicht bekannt sein konnte. Ebensowenig konnte JÖRGENSEN die höchst merkwürdige Gegenwart von 5% Alkali und die damit im Zusammenhange stehende langsame Sauerstoffabgabe in einem mit Königswasser oft ausgekochten Platinoxid vermuten, auf deren Spur erst die Abweichung der vorliegenden Resultate von denen JÖRGENSENS führte.

Die im elektrischen Ofen ermittelte Zersetzungstemperatur von Präparat 4 in Kohlendioxyd ist die eines wasserarmen und alkalihaltigen Platinoxiduls. Entsprechend einem geringen Oxydgehalt ist

bei 340° eine geringe Zersetzung wahrzunehmen, die alsbald aufhört und erst oberhalb 460° wieder merklich einsetzt. In Sauerstoff ist das Produkt bei 340° ganz beständig, und sein Gewicht blieb sechs Tage lang völlig konstant. Es gab weder Sauerstoff ab, noch nahm es solchen auf. So ist also anscheinend ein Gleichgewicht vorhanden zwischen 86% Platinoxydul und 14% Platindioxyd, wie es in gleicher Weise bei 300° besteht in einem Platinoxydulhydrat mit 8.6% Wasser und 8.5% Sauerstoff, welches drei Tage hindurch konstantes Gewicht zeigte — s. S. 458, Ver. 9b.

Der sichtbare Nachweis, daß das Präparat 4 Platinoxydul enthält, konnte dadurch erbracht werden, daß es durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 300° sich lösen liefs unter Abscheidung von Platin, genau wie sich Platinoxydul, unter teilweiser Zersetzung zu Platinchlorid und metallischem Platin, in Salzsäure löst. Aus der dunkelrotgelben Lösung läfst sich durch Kochen mit Soda schwarzes Oxydulhydrat fällen, mit Chlorkalium das Kaliumchloroplatinat nachweisen.

III. Platinsesquioxyd, Pt_2O_3 .

DUDLEY¹ erhielt jüngst dieses Oxyd durch Erhitzen von Platinschwamm mit Natriumperoxyd bis zum Schmelzen, Ausziehen der grüngelben Schmelze mit Wasser, mit Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure und durch Trocknen des Oxyds über Chlorcalcium.

Es ist nach seinen Angaben unlöslich in Schwefelsäure, Salpetersäure und verdünnter Salzsäure und löst sich in konzentrierter Salzsäure zu Platinchlorid, ebenso, aber langsamer, in Königswasser. Es geht bei 450° in wasserfreies Oxyd, Pt_2O_3 , über. Sauerstoff und Wasser entsprechen nach zwei Analysen der Formel $\text{Pt}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Auch DUDLEY hat den Sauerstoff nicht direkt gemessen, sondern neben Wasser nur den Glührückstand gewogen, den er für reines Platin hielt, und aus der Differenz den Sauerstoff bestimmt. Das nach seinen Angaben erhaltene ockergelbe Pulver, das durch sein Aussehen Platinoxydhydrat vermuten liefs, machte nach den Erfahrungen bei der Darstellung des Oxydhydrats und nach der Bildungsweise des fraglichen Oxyds die Gegenwart von Alkali in ihm wahrscheinlich. In der Tat liefsen sich in dem genau nach der

¹ *Amer. Chem. Journ.* 28 (1902), 59. LEIDÉ und QUENESSSEN, *Bull. soc. chim. Paris* 27 (1902), 179 erhielten dagegen, unabhängig und gleichzeitig, beim Schmelzen von Schwamm mit Natriumperoxyd nur Natriumplatinat.

Vorschrift hergestellten Produkt noch fast 2 % Na_2O nachweisen, welches selbst durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht entfernt werden kann (Vers. 1e und f).

Die Sauerstoffbestimmungen wurden wie bei den früheren Analysen der Oxyde durch Erhitzen der Substanz im Teclu-Ofen im Kohlendioxyd und durch Auffangen des entwickelten Sauerstoffs im SCHIFFSchen Apparat ausgeführt. Der gefundene Sauerstoff wurde, wie immer, berechnet auf die Summe von Sauerstoff und geglühtem, von Alkali befreitem Platin. Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen im Luftstrome und Auffangen des entweichenden Wassers im Chlorcalciumrohr bestimmt (Vers. 1f).

Fünf Analysen ergaben, auf wasserfreies Oxyd bezogen, 14 % Sauerstoff im Durchschnitt (Vers. 1a—e). Dioxyd enthält 14.1 %, Sesquioxyd aber nur 10.97 %. Demnach ist das Produkt nach DUDLEY kein Sesquioxydhydrat, sondern ein Hydrat des Platindioxyds.

Mehrere Wasserbestimmungen ergaben 9.6 % Wasser. Der Formel $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen 7.6 %, der Formel $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 13.77 %. Die Substanz entsprach daher der Zusammensetzung eines etwas über 100° getrockneten Dioxydhydrats, durch etwas Natriumplatinat verunreinigt.

Versuch 1.	Angew.	met. Pt	Sauerstoff	Na_2O	H_2O
a)	0.2330	0.1788	0.0300 = 14.3 %	—	—
b)	0.2873	0.2213	0.0362 = 14.1 %	—	—
c)	0.2832	0.2184	0.0347 = 13.77 %	—	—
d)	0.3811	0.2963	0.0475 = 13.7 %	—	—
e)	0.2298	0.1755	0.0284 = 13.9 %	0.0045 = 1.95 %	—
f)	0.2114	—	—	0.0038 = 1.8 %	0.0195 = 9.6 %

In konzentrierter Salzsäure löst sich die Substanz beim Erwärmen erst nach 48 Stunden völlig, und zwar auch in einer Kohlendioxydatmosphäre, zu Chlorplatinsäure, fällbar durch Kaliumsalze. Von Essigsäure wird es beim Kochen völlig zu Metall reduziert. Von dem früher beschriebenen frisch gefällten Platindioxydhydrat unterscheidet es sich nur durch die schwerere Löslichkeit in Salz-, Schwefel- und Salpetersäure und durch die dunklere Farbe. Diese Eigenschaften, die von DUDLEY als charakteristisch für Sesquioxydhydrat angesehen wurden, hat es indessen mit dem bei über 100° getrockneten Dioxydhydrat gemein. Sie resultieren aus dem geringen Wassergehalt, den das Präparat infolge seiner pyrogenen Entstehungsweise besitzt. Auch die von DUDLEY festgestellte Be-

ständigkeit auf dem Wasserbade — ich fand, daß es auch bei 110° erst in 8 Stunden nur 0.4 % Wasser verlor, — sowie das Zurückbleiben von etwa 2.4 % Wasser noch bei 385° entspricht ganz dem beschriebenen Verhalten von Platindioxydhydrat. Der Übergang in wasserfreies Sesquioxyd nach DUDLEY bei 450° hängt vielleicht zusammen mit dem beschriebenen allmählichen Zerfall von Platindioxyd in Oxydul und Metall.

DUDLEY hat jedoch auch beim Hydrat weniger Sauerstoff gefunden als dem Dioxydhydrat entspricht. Es mag das darin seinen Grund haben, daß auch er die Schmelze über die Zersetzungstemperatur hinaus erhitzte, so daß aus dem Dioxyd, ähnlich wie bei der Bildung des vermeintlichen Tetroxyds, Pt_3O_4 , ein teilweiser Zerfall in Oxydul und Sauerstoff stattfand, so daß zufällig der für Sesquioxyd theoretische Sauerstoffgehalt resultierte, wie bei JÖRGENSENS Präparat ein dem Tetroxyd entsprechender. Ferner geht das Austreiben des Sauerstoffs, bei Gegenwart von Alkali, in Luft, wie DUDLEY das tat, quantitativ nur bei sehr hoher Temperatur vor sich, so daß sich leicht geringerer Gewichtsverlust und größerer Rückstand, die Rechnung daher weniger Sauerstoff ergibt. In der Tat habe ich einmal bei Ausführung der Analyse nach DUDLEYS Vorschrift nur 12.6 % Sauerstoff erhalten anstatt der zu erwartenden 14.1 %.

Schon BERZELIUS¹, versuchte ein Platinsesquioxyd darzustellen durch Glühen von Platinpulver mit Salpeter und Kali und erhielt dabei ein graugrünes Oxyd, das ihm weder oxyd- noch oxydulähnlich erschien, immer metallisches Platin enthielt und sich in Salzsäure sehr schwer löste. Er hat, wie aus vorstehenden Untersuchungen erhellt, ein Gemisch von Oxyd und Oxydul in Händen gehabt, und er bestätigt dieses bei einem ähnlichen andern Versuch zur Darstellung des Sesquioxyds, welcher der JÖRGENSENSchen Darstellung von „Tetroxyd“ sehr nahe kommt. BERZELIUS schmolz Kaliumchloroplatinat mit Kali — JÖRGENSEN nahm das Natriumsalz und Soda — zusammen und erhielt ein in Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure unlösliches Oxyd, das stets Alkali enthielt, dessen Sauerstoffgehalt aber von der Dauer und Stärke des Erhitzens abhing. Es enthielt stets mehr Sauerstoff als dem Sesquioxyd entspricht, und BERZELIUS nimmt an, daß dabei reines Dioxyd oder ein Gemisch von Dioxyd und Oxydul entsteht. Wie ich gezeigt habe, wird in der Tat hier beides erhalten.

¹ *J. B.* 9 (1830), 110; s. auch HITTORF, *Pogg. Ann.* 72 (1847), 481.

Es ist somit auch das Sesquioxyd, Pt_2O_3 , und sein Hydrat aus der Literatur zu streichen, dessen Nichtexistenz übrigens schon BUNSEN Veranlassung gab zu seiner erprobten Trennungsmethode der Platinmetalle voneinander.

IV. Platinoxydul, PtO , und Hydrat.

Die Darstellung des Oxydulhydrats aus Platinchlorür und Kali liefert nach BERZELIUS¹ und LIEBIG² kein natron- und chlorfreies Produkt. J. THOMSEN³ dagegen erhielt aus Kaliumplatinchlorür und Natron ein Präparat, das frei von diesen Verunreinigungen ist, was allerdings MOND, RAMSAY und SHIELDS⁴ neuerdings wieder nicht bestätigt finden konnten. Abgesehen indessen von einer DÖBEREINERSCHEN⁵ Angabe über die Menge Kohlensäure, welche Platinoxydul aus Ameisensäure zu entwickeln vermag, die also zur Berechnung der Oxydul-Sauerstoffmenge dienen kann, finden sich nirgends Analysenzahlen über die Zusammensetzung dieser Verbindung. MOND, RAMSAY und SHIELDS deuten gelegentlich nur an, daß sie stets viel mehr Sauerstoff fanden, als der Formel PtO entspricht, ohne dafür den Grund angeben zu können.

Bezüglich der Löslichkeit berichtet BERZELIUS, daß Platinoxydul in verdünnter Schwefelsäure löslich ist, während es nach THOMSEN von Oxysäuren, außer Schwefligsäure, nicht angegriffen wird. Nach BERZELIUS zerfällt es beim Lösen in Salzsäure zu Platinchlorid und Platin. Nach THOMSEN dagegen löst es sich glatt darin auf. Schließlich wird als Farbe des Platinoxyduls von DÖBEREINER „violett“, von BERZELIUS „grau“ angegeben, von COOPER „schwarz“, so daß Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften einer gründlichen Nachprüfung und Ergänzung bedürfen.

Darstellung. Durch Kochen des in prächtigen Kristallen käuflichen Kaliumplatinchlorürs mit der theoretisch berechneten Menge reinem Natrons — $\text{PtCl}_4'' + 2\text{OH}' = 4\text{Cl}' + \text{Pt}(\text{OH})_2$ — erhält man nach THOMSENS Vorschrift den schwarzen Niederschlag auf die allerbequemste Weise. Er wird, wie ich fand, sehr leicht, insbesondere in frisch gefälltem Zustande, durch den Luftsauerstoff oxydiert.

¹ *Schweigg. Journ.* 7 (1813), 58.

² *Pogg. Ann.* 17 (1829), 108.

³ *Journ. prakt. Chem.* [2] 15 (1877), 299.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), 684.

⁵ *Pogg. Ann.* 28 (1833), 181.

Die Fällung, sowie das darauffolgende Auswaschen mit Wasser, muß daher im Kohlendioxydstrome in möglichst kurzer Zeit ausgeführt werden. Es geschah in dem früher¹ beschriebenen Gläschen. Da das nahezu ausgewaschene, sehr fein verteilte Oxydulhydrat sich nur sehr langsam absetzt, so muß man lieber mit etwas Verlust arbeiten und vor dem völligen Absetzen dekantieren, um ein oxydfreies Oxydul zu erhalten. Das Arbeiten in Kohlendioxyd hat den weiteren Vorzug, daß die geringe Menge Platinoxidulnatron zersetzt und dadurch das Natron aus der Fällung entfernt wird, und ferner den, daß die geringe Menge Natronüberschuß als Soda beim Kochen die Spuren Chlorid herauszunehmen vermag. Getrocknet wird der Niederschlag zweckmäßig in einem zuvor mit Kohlensäure gefüllten und evakuierten Exsikkator.

Ein so dargestelltes Präparat erwies sich vollkommen frei von Chlorid und Natron — der Glührückstand reagierte nicht alkalisch —. Bei nicht zu langem Auswaschen in Kohlendioxyd ist das Oxydul auch kohlenstofffrei, vorgelegtes Kalkwasser wird nicht getrübt beim Erhitzen des Oxyduls mit Schwefelsäure in einem Luftstrome, während andererseits mit der Zeit wachsende kleine Mengen — 1—2% — durch das Platinoxidulhydrat absorbiert werden, bestimmt durch einen vorgelegten Kaliapparat (Vers. 2a, b, c). Zwei Analysen, in gleicher Weise ausgeführt und berechnet wie die des Dioxyds, ergaben den theoretischen Sauerstoffgehalt von 7.6%. Der gefundene Wassergehalt von 14.35% entspricht annähernd der Formel $\text{PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (berechnet 14.6%) — Vers. 1a und b —.

Stellt man das Oxydulhydrat ohne die genannte Vorsicht bei freiem Luftzutritt dar, so erhält man durch Autoxydation Präparate mit meist über 9% Sauerstoff anstatt 7.6 — Vers. 3a und b und 4a —. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade steigt der Sauerstoffgehalt auf über 10% — Vers. 4b und c — und nimmt bei steigender Temperatur andauernd, aber immer langsamer zu, so daß er nach mehreren Wochen Erhitzens bis allmählich auf 350° über 11% beträgt — Vers. 5a und b —.

Vers. 1 a. Angew.: 0.3246; met. Pt: 0.02567; O_2 : 0.0211 (direkt best.) = 7.56%; H_2O : 0.0468 (aus d. Diff.) = 14.4%.

Vers. 1 b. Angew.: 0.4297; met. Pt: 0.03416; O_2 : 0.0282 (aus d. Diff.) = 7.64%; H_2O : 0.0599 (direkt bestimmt) = 14.3%.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3484.

Vers. 2 a. ¹	Angew.: 0.2379; CO ₂ : 0.0054 = 2.3 %.
Vers. 2 b.	Angew.: 0.3157; CO ₂ : 0.0065 = 2.1 %.
Vers. 2 c.	Angew.: 0.3657; CO ₂ : 0.0077 = 2.1 %.
Vers. 3 a. ¹	Angew.: 0.2072; met. Pt: 0.1703; O ₂ : 0.0185 = 9.8 %.
Vers. 3 b.	Angew.: 0.2265; met. Pt: 0.1882; O ₂ : 0.0197 = 9.5 %.

Versuch:	4 a	4 b	4 c	5 a	5 b
Wasser:	13.1	11.5	10.8	1.8	1.7
Sauerstoff:	9.4	10.7	10.5	11.3	11.6

auf d. Wasserbad getr. auf 350° erhitzt

Wassergehalt: Das Hydratwasser wird nur sehr schwer abgegeben und bei höherer Temperatur, anscheinend um so schwerer, je weniger das Oxydul zu Dioxyd geworden ist, welches sein Hydratwasser leichter abgibt als jenes. Es enthielt ein Oxydul noch 13.4% Wasser neben 8.5% Sauerstoff, nachdem es mehr als zwei Tage auf dem Wasserbade erhitzt war, so dafs es hierbei nur wenig Wasser verlor (Vers. 6a). Nach dem Erhitzen auf 250—300°, 14 Tage hindurch, enthielt dieses Präparat noch 8.4% Wasser und 8.5% Sauerstoff. Es war in den letzten drei Tagen völlig gewichtskonstant gewesen, anscheinend ein Gleichgewicht zwischen 86% Oxydul und 14% Dioxyd (Vers. 6b). Beim Erhitzen jedoch auf 350° trat eine fernere Gewichtsabnahme ein und ebenso nach 14 weiteren Tagen Erhitzens auf etwa 400°. Das Oxydul hatte dann aber bereits den ganzen Oxydsauerstoff verloren, es war zu reinem Oxydul geworden mit 7.4% Sauerstoff, hatte aber noch 6.3% Wasser (Vers. 6c), während Pt(OH)₂ 7.9% enthält, so dafs das Wasser im Platinoxidhydrat nur eine sehr geringe Tension hat.

Vers. 6 a. Angew.: 0.2205; met. Pt: 0.1749; O₂: 0.0157 = 8.53 %; H₂O (aus d. Diff.): 0.0296 = 13.4 %.

Vers. 6 b. Angew.: 0.2774; met. Pt: 0.2322; O₂: 0.0215 = 8.5 %; H₂O (aus d. Diff.): 0.0237 = 8.4 %.

Vers. 6 c. Angew.: 0.2171; met. Pt: 0.1872; O₂: 0.0150 = 7.4 %; H₂O (aus d. Diff.): 0.0137 = 6.3 %.

Da Platinoxidhydrat bei niederer Temperatur sich zersetzt als Platinoxidul, daher zunächst zu Oxydul wird und dabei sein Wasser grösstenteils verliert, so läfst sich aus Platindioxyd leichter ein wasserarmes Platinoxidul mit theoretischem Sauerstoffgehalt erzielen als aus Platinoxidulhydrat. Ganz wasserfrei ist das Platin-oxydul ohne teilweise Zersetzung bis jetzt nicht erhalten

¹ Versuch 2 u. 3 wurde von cand. W. STEINKOPF ausgeführt.

worden. Hierüber und über die Zersetzungstemperatur des Oxyduls ist jedoch schon oben im Zusammenhang mit der Zersetzung des Platinoxidhydrats berichtet worden. Versuche, durch völlige Oxydation des Platins im Sauerstoff, wie es mir — gemeinschaftlich mit J. KÖNIG — beim Palladium bereits gelungen ist, reines wasserfreies Oxydul zu erhalten, sind im Gange, erfordern jedoch lange Zeit.

Die Farbe des wasserfreien Oxyduls wie des wasserhaltigen ist ein schönes tiefes Sammettschwarz. Es ist, frei von metallischem Platin, weder grau noch violett.

Löslichkeit. Ganz ähnliche Unterschiede wie das Oxydhydrat in der Löslichkeit gegenüber Säuren und Basen in feuchtem und getrocknetem Zustande zeigt auch das Oxydulhydrat. Es löst sich, frisch gefällt und noch feucht, leicht und unzersetzt in kalter Salzsäure zu PtCl_4 und ebenso löst es sich in Schwefligsäure. In verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure, und natürlich auch in verdünnter und konzentrierter Essigsäure, ist es, selbst frisch gefällt, wenn genügend ausgewaschen, so gut wie unlöslich, in konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure dagegen löslich. In Natron ist es infolge seiner geringen Azidität auch im feuchten Zustande kaum löslich, obwohl es durch überschüssiges Natron nicht gefällt wird, ganz ähnlich wie sich Kobalt- und Nickelsulfid gegen $\frac{1}{1}$ n.-Salzsäure verhalten.

Ist dagegen das Oxydul im Exsikkator getrocknet worden, so ist es auch in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure unlöslich geworden. Bei 100° getrocknet ist es selbst in rauchender Schwefelsäure bei 200° unlöslich, obwohl es aus der Lösung in überschüssigem Natron mit verdünnter Schwefelsäure nicht ausfällt, also darin löslich ist. Selbst in $\frac{2}{1}$ n.-kalter Salzsäure ist es lufttrocken, nicht mehr leicht löslich. Erst nach einigen Minuten oder beim Erwärmen tritt hierbei plötzliche Lösung ein, indem das entstandene PtCl_4 autokatalytisch die Lösung beschleunigt. Erwärmen des Oxydulhydrats auf dem Wasserbade verringert die Löslichkeit in Salzsäure noch mehr, und ein auf $300\text{--}400^\circ$ erhitztes und wasserärmeres Oxydul kann ohne sichtbare Veränderung eine Stunde mit konzentrierter Salzsäure und Königswasser gekocht werden. Erst nach längerer Zeit tritt in konzentrierter Salzsäure, schneller nach Zufügung von etwas Kaliumplatinchlorür oder Platinchlorür, Lösung ein.

Es ist diese geringere Empfindlichkeit der verschiedenen Präparate beim Lösen in Salzsäure gegenüber der viel größeren bei

der Löslichkeit in Schwefel- und Salpetersäure dem größeren Energiegewinn bei ersterem Vorgang zu danken infolge Komplexbildung und freiwilligen teilweisen Zerfalls desselben in die extremen Stufen PtCl_6'' und Pt. Die anfangs dunkelbraune Lösung wird alsbald heller und Platin scheidet sich ab — unter analoger Erscheinung löst es sich in Schwefligsäure —. Es befindet sich dann neben Platinchlorür, durch Färbung der Lösung und Fällung des schwarzen Oxydulhydrats nachweisbar, Platinchlorid in Lösung, fällbar als Kaliumplatinchlorid. Der unlösliche Bodensatz besteht nicht etwa aus unlöslich gebliebenem Oxydul; denn er ist ohne jede Reaktion auf Jodwasserstoffstärke, die von Oxydul und Oxyd sofort gebläut wird, und er löst sich außerdem spielend in Königswasser, besteht also aus Platinmetall. Dafs hier ein freiwilliger Zerfall in Chlorid statthat, und nicht etwa eine Oxydation an der Luft, erhellt daraus, dafs auch bei völligem Luftabschlufs in Kohlendioxyd das Hellgelbwerden unter Oxydbildung eintritt.

Freilich erfolgt der Zerfall, wie nachgewiesen wurde, nicht quantitativ, so dafs 50% des vorhandenen Platins als Metall abgeschieden werden, sondern ein grofser Teil bleibt als Platinchlorür unverändert. Es war das zu erwarten, da, wie schon mitgeteilt, in der Kälte sich das Oxydulhydrat unverändert in konzentrierter Salzsäure löst, und Platinchlorür, wie ich fand, ohne Platinabscheidung in Kohlendioxyd gekocht werden kann. Nur 20.7% des als Oxydul angewandten metallischen Platins wurden bei der Lösung im Kohlendioxydstrome als Metall abgeschieden, so dafs auch nur 20.7% metallischen Platins (im Mittel) als Chlorid und 58.6 ($= 100 - 2 \times 20.7$)% als Chlorür sich in Lösung befanden, wenn hierbei die Gleichung statthat: $2\text{PtO} = \text{PtO}_2 + \text{Pt}$.

Vers. 7.	Angew. $\text{PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	gesamter Plattingehalt	Rückstand v. met. Pt
a)	0.3214 g	0.2541 g	0.0521 = 20.6 %
b)	0.3981 g	0.3155 g	0.0656 = 20.8 %

Es ist daher anzunehmen, dafs das Chlorür nur sehr langsam in salzsaurer Lösung in die beiden extremen Stufen zerfällt, während das Oxydulhydrat beim Erhitzen im Augenblicke der Lösung in Salzsäure nach unbekannter Regel in die beiden Seitenstufen, Platindioxyd und Platin zerfällt, wie viele mittlere Oxydationsstufen — z. B. Kupferoxydul, Quecksilberoxydul, Zinnoxidul — das tun.

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 647.

Nach LUTHER¹ sollte eine solche mittlere Oxydationsstufe ein stärkeres Oxydationsmittel sein als die höhere Oxydstufe, ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedrigere bzw. das Metall. Das Platinoxydul scheint tatsächlich ein stärkeres Oxydationsmittel zu sein als das Dioxyd und ein besseres Reduktionsmittel als das Metall.

Platinoxydul als Oxydationsmittel. Platinoxydul gibt seinen Sauerstoff äußerst leicht ab. Knallgas wird sehr heftig zur Explosion gebracht, während Dioxydhydrat sich nur darin erwärmt. Wasserstoff wird von Oxydulhydrat im Gegensatz zu Oxydhydrat (s. S. 441) in der Kälte unter lebhaftem Erglühen rapide verbrannt, Arsenigsäure in Arsensäure verwandelt, Diphenylamin wird gebläut, Jodwasserstoff oxydiert.

Wie vom Platindioxyd, so werden auch vom Oxydul beim Kochen Alkohol und organische Säuren, wie Oxalsäure, und selbst Essigsäure, jedoch viel heftiger als von jenem unter Kohlensäureentwicklung verbrannt, wonach das Oxydul ganz körnig metallisch aussieht und ohne Reaktion gegen Salzsäure ist. Auch Traubenzucker wird bei lebhaftem Kochen unter Kohlendioxydentwicklung oxydiert, und die Zuckerlösung reagiert danach sauer.

Hydroperoxyd wird unvergleichlich heftiger durch Platinoxydulhydrat zersetzt als durch Oxydhydrat und wesentlich leichter dabei reduziert als dieses. Man muß indessen unter fortwährendem Kochen der schwefelsauren (0.1 %) oder alkalischen (0.1 % Kali) Suspension in Wasser und Turbinieren das Hydroperoxyd — 500 ccm 3 %iges, durch Verdünnen aus reinem 30 %igen erhalten — hinzufließen lassen. Dadurch vergrößert sich die Möglichkeit, daß das Oxydulhydrat kochend heiß mit dem unzersetzten Hydroperoxyd in Berührung kommt, weil andernfalls das Peroxyd von dem anfangs aus Oxydul entstandenen Platinmohr katalytisch zersetzt und der größte Teil des Oxyduls dann unverändert bleibt. Die Analyse des Rückstandes wurde nach dem Auswaschen wie gewöhnlich ausgeführt und berechnet. So enthielt eine Probe Oxydulhydrat trotz Anwendung von heißem sauren Hydroperoxyd, das aber ohne Rühren und Kochen hinzugefügt wurde, noch 6.1 % (Vers. 8a), eine andere 5.1 % (Vers. 8b) anstatt ursprünglicher 7.6 % Sauerstoff. Bei Zusatz von alkalischem Hydroperoxyd enthielt es einmal sogar noch 7.4 % (Vers. 8c), war also fast unverändert. Wurde dagegen, wie oben angegeben, verfahren, so erhielt ich in schwefelsaurer Lösung nur noch 1.8 % (Vers. 9a) bis 3.2 % (Vers. 9b), in alkalischer Lösung 2.2 bis

3.0 % (Vers. 9c und d) Sauerstoff anstatt 7.6 %. Bei längerer Fortsetzung der Reduktion mit immer neuen Menge Hydroperoxyd läßt sich in alkalischer (Vers. 10a) und saurer (10b und c) Lösung sogar quantitative Reduktion des Oxyduls zu Metall bewirken.

Vers. 8 a.	Angew.: 0.1946 g Rückstand; met. Pt: 0.1561; O ₂ : 0.0099 = 6.1 %.
Vers. 8 b.	Angew.: 0.1720 g Rückstand; met. Pt: 0.1254; O ₂ : 0.0068 = 5.1 %.
Vers. 8 c.	Angew.: 0.2136 g Rückstand; met. Pt: 0.1696; O ₂ : 0.0136 = 7.4 %.
Vers. 9 a.	Angew.: 0.1910 g Rückstand; met. Pt: 0.1470; O ₂ : 0.0027 = 1.8 %.
Vers. 9 b.	Angew.: 0.2707 g Rückstand; met. Pt: 0.2353; O ₂ : 0.0078 = 3.2 %.
Vers. 9 c.	Angew.: 0.2384 g Rückstand; met. Pt: 0.1928; O ₂ : 0.0044 = 2.2 %.
Vers. 9 d.	Angew.: 0.2352 g Rückstand; met. Pt: 0.1456; O ₂ : 0.0044 = 3.0 %.
Vers. 10 a.	Angew.: 0.3652 g Rückstand; met. Pt: 0.3597; O ₂ : 0.0000 = 0 %.
Vers. 10 b.	Angew.: 0.3505 g Rückstand; met. Pt: 0.3470; O ₂ : 0.0013 = 0.4 %.
Vers. 10 c.	Angew.: 0.4065 g Rückstand; met. Pt: 0.4030; O ₂ : 0.0003 = 0 %.

Platinoxydul als Reduktionsmittel. Das Oxydulhydrat reduziert, entsprechend der LUTHERSchen Regel, anscheinend lebhafter als fein verteiltes Metall, als Platinmohr. Es nimmt leicht, wie gezeigt wurde, bei gewöhnlicher Temperatur, wenn frisch gefällt und feucht, noch gegen 2 % Sauerstoff auf zu seinem eigenen 7.6 %, während Platinmohr dies erst bei höherer Temperatur und nach längerer Zeit vermag. Von Ozon wird das Oxydul beim Darüberleiten oxydiert, der Sauerstoffgehalt nimmt zu. Ein tief-schwarzes Platinoxydulhydrat enthielt nach Verbrauch von 15 Liter ozonisiertem Sauerstoff 12 % Oxydsauerstoff—Oxydul hat 7.6, Dioxyd 14.1 % — und war oberflächlich von braunem Dioxydhydrat bedeckt.

Vers. 11. Angew.: 0.3394 g Oxydul; met. Pt: 0.2728; O₂: 0.0371 = 12.0 %.

Doch mögen bei diesen letzten Reaktionen auch Geschwindigkeitsunterschiede wirksam Platz greifen, in der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit begründet, die ein höheres Reduktionspotential bei diesen qualitativen Versuchen nur vortäuschten.

Platinoxydulhydrat reduziert Kaliumpermanganatlösung beim Kochen in schwefelsaurer Lösung zu Mangandioxyd und oxydiert sich hierbei zu Platindioxyd, so dafs nur ein Teil des zu erwartenden Sauerstoffs frei wird.

Vers. 12 a Im früher¹ beschriebenen Apparat wurde das Oxydul (0.2 g) mit Wasser gekocht, bis die Luft ausgetrieben war, dann unter Luftabschluß 0.0786 g Permanganat und 3 ccm $\frac{1}{2}$ n-Schwefelsäure hinzugefügt, und das bei weiterem Kochen sich nunmehr entwickelnde Gas über Kali aufgefangen und durch Absorption mit Pyrogallol die Sauerstoffmenge bestimmt. Es entwickelten sich bis eben zur Entfärbung des Permanganats nur 0.0068 g Sauerstoff, während

¹ L. WÖHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 3484.

sich 0.012 g hätte entwickeln sollen. Der Rest — an 50 % — war zur Oxydation von Platinoxydul verbraucht worden. Es wurde das qualitativ noch direkt nachgewiesen, indem die Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurde, wobei sich leicht Mangandioxyd löste. Der unlösliche Rückstand auf dem Filter war nicht mehr schwarzes Oxydulhydrat, sondern deutlich braunes Dioxydhydrat. Er löste sich bei längerem Kochen in Salzsäure zu rein gelber Flüssigkeit (PtCl_3H_2), die kein Mangan mehr enthielt. Bei längerem Kochen des entstandenen Mangandioxyds mit Schwefelsäure werden zwar weiter noch kleine Mengen Sauerstoff durch Zersetzung entwickelt, doch läßt sich dann Manganoxydul in Lösung nachweisen.

Auch Platindioxydhydrat beschleunigt etwas die Zersetzung von Permanganat beim Kochen, jedoch viel weniger als Oxydul und anscheinend ohne Veränderung des Oxyds. Die Menge entwickelten Sauerstoffs entsprach der theoretisch erwarteten.

Vers. 12 b. Bei gleichen Mengenverhältnissen wie beim Oxydul entwickelte das Oxyd 0.013 g Sauerstoff anstatt 0.012 g.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde erstmals ein reines Platindioxydhydrat hergestellt und durch direkte volumetrische Sauerstoffbestimmung und rationellere Berechnung seine Reinheit dargetan.

2. Es wurden die Widersprüche der Literatur bezüglich Farbe und Löslichkeit des Oxydhydrats und des Oxyds aufgeklärt, ihr Zusammenhang und die Ursache der Widersprüche in ihrem wechselnden Wassergehalt gefunden; eine Deutung dieses Einflusses wurde versucht.

3. Es wurde das chemische Verhalten des Dioxyds untersucht und einige neue Reaktionen seiner Oxydationswirkung aufgefunden.

4. Der Zerfall des Platindioxyds und Platinoxyduls beim Erhitzen in Kohlendioxyd und in Sauerstoff wurde untersucht, der des Dioxyds in Kohlendioxyd oberhalb 300° , der des Oxyduls erst oberhalb 400° , in Sauerstoff erst oberhalb 500° gefunden. Gleichzeitig wurde die feste Bindung des Wassers in den Oxyden selbst bei höherer Temperatur erforscht, und die Abhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeit vom Wassergehalt der Präparate dabei festgestellt.

5. Es konnte gezeigt werden, daß die drei Platinoxyde $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ von Prost nur aus Platindioxydhydrat bestehen, aber mehr oder weniger durch basisches Nitrat verunreinigt sind.

6. Es wurde nachgewiesen, daß das Platintetroxyd Pt_3O_4 und das Platinsesquioxyd Pt_2O_3 keine einheitlichen Substanzen sind, aus Oxydul und Oxyd bestehen und daher ebenfalls ihre Daseinsberechtigung in der Literatur verlieren.

7. Platinoxydulhydrat wurde erstmals völlig rein dargestellt und seine Zusammensetzung analytisch festgelegt.

8. Auch hier wurden die Widersprüche der Literaturangaben über Löslichkeit, Eigenschaften und Farbe aufgeklärt und das chemische Verhalten des Oxyduls als Oxydations- und Reduktionsmittel erforscht.

9. Schließlich wurde noch eine interessante katalytische Lösungsbeschleunigung des Platindioxyds und -oxyduls in Salzsäure durch PtCl_6 bzw. PtCl_4 aufgefunden.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1904.

Über Berylliumverbindungen.

Von

F. HABER und G. VAN OORDT.

II. Mitteilung: Darstellung reinen Berylliumhydroxyds.

Wir haben in unserer ersten Mitteilung¹ die Reinigung des Berylliumhydroxyds von kleinen Mengen Tonerde und Eisenhydroxyd kurz gestreift und dabei unter Hinweis auf die Beobachtungen von KRÜSS und MORATH und die gegenteiligen Angaben des ausgezeichneten TREADWELLSchen Lebrbuches die Schwierigkeit erwähnt, welche die Darstellung eines ganz reinen, namentlich eisenfreien Berylliumhydroxyds bietet. Wir haben gefunden, daß diese Schwierigkeit auf dem im folgenden beschriebenen Wege einfach zu überwinden ist.

Unsere Arbeitsweise stützt sich auf den wesentlichen Unterschied, den Berylliumhydroxyd gegenüber Eisenhydroxyd und Tonerde beim Behandeln mit Eisessig aufweist. Berylliumhydroxyd bildet dabei ein eigentümliches, von den Entdeckern URBAIN und LACOMBE² als basisches Salz bezeichnetes Acetat, welches spielend in Chloroform löslich ist und, wie wir gefunden haben, durch Wasser aus dieser Lösung nicht herausgeschüttelt wird. Eisenhydroxyd und Tonerde bilden zwar mit Eisessig ebenfalls Verbindungen. Dieselben sind aber in Chloroform nicht löslich.

Die Arbeitsweise gestaltet sich danach folgendermaßen:

Sind etwa auf 10 Teile BeO (in Form von Be(OH)₂) ein Teil Al₂O₃ und Fe₂O₃ (in Form der Hydroxyde) vorhanden, so löst man das Gemenge in Essigsäure beliebiger Konzentration und dampft die Flüssigkeit ab,³ rührt mit Eisessig durch, bringt unter Abschlufs

¹ Z. anorg. Chem. 38 (1904), 377.

² Compt. rend. 133 (1901), 874.

³ Tut man dies an der Luft, so erhält man eine dicke gummiartige Masse. Destilliert man unter Luftabschlufs, so nimmt man in derselben beginnende Kristallisation wahr.

von Feuchtigkeit zur Trockne (durch Abdestillieren den Eisessigs) und extrahiert mit Chloroform. Die Chloroformlösung wäscht man zur Entfernung von Essigsäureanteilen, wenn sie solche aufgenommen hat, mit Wasser oder behandelt sie mit trockenem kohlensauren Kali. Man hat dann in jedem Falle eine Chloroformlösung des reinen von Eisenhydroxyd und Tonerde freien „basischen Berylliumacetats“, aus der man durch Abdestillieren des Chloroforms dieses schön kristallisierende Salz leicht erhält. Bei den beschriebenen Mengenverhältnissen erhält man 90% des angewandten Berylliumhydroxyds aus dem Chloroform beim ersten Auszuge. Erneut man das Abdampfen mit Eisessig, so kann man danach noch etwas Berylliumacetat mit Chloroform extrahieren und damit die Ausbeute leicht auf 95% steigern.

Dieses „basische Acetat“ bereitet der Überführung in Hydroxyd oder in andere Berylliumverbindungen durch seine wohlbekannte hohe Stabilität eine kleine Unbequemlichkeit. Für sein Verhalten ist charakteristisch, daß es sich in Aceton, Benzaldehyd, geschmolzener Monochloressigsäure, Phosphortrichlorid, Malonsäure- und Acetessigester wie in Chloroform ohne Veränderung löst. Konzentrierte Schwefelsäure greift die Verbindung beim Kochen nur langsam an, Salzsäure löst sie nicht merklich. Die Schwierigkeit, sie zu hydrolysieren, liegt wesentlich an den Oberflächeneigenschaften der Substanz, welche durch Wasser kaum benetzt wird. Löst man sie in warmem Aceton und gibt man zu dieser Lösung kalte wässrige Sodalösung, so erfolgt die Umsetzung sofort. Behandelt man die Verbindung statt mit reinem heißen Wasser mit verdünnter Essigsäure, so geht sie ziemlich rasch in der Hitze in Lösung, und Alkalien fällen danach sofort das Hydroxyd. Läßt man eine Chloroformlösung der Substanz sehr lange Zeit in Berührung mit Pottaschelösung in der Kälte stehen, so erfüllt sich die Pottaschelösung mit weißen Flocken des Hydroxyds. Offenbar stellt sich Verteilungsgleichgewicht zwischen der Chloroformlösung und der wässrigen Phase her, wobei entsprechend der ganz ungemein kleinen Löslichkeit der Verbindung in Wasser, dauernd Spuren in die wässrige Phase übergehen, die dort der Zerlegung durch das Alkalikarbonat verfallen. Konzentrierte kochende Salpetersäure zerlegt die Verbindung verhältnismäßig leicht.

Das Verhalten des „basischen Acetats“ kann zweckmäßig für die Analyse von Beryllerde benutzt werden, die nur kleine Mengen Verunreinigungen enthält. Man schließt ein größeres Quantum der

Beryllerde mit Schwefelsäure auf, löst in Wasser, filtriert etwa ungelöst bleibende Kieselsäure ab, macht schwach ätzalkalisch und kocht. Dabei fällt fast alle Beryllerde als körniges Hydroxyd, ferner das Eisenhydroxyd und ein Teil der Tonerde. Durch Einleiten von Kohlensäure in die heiße Lösung wird die Fällung der Erden vervollständigt. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, mit Essigsäure gelöst, die Lösung abgedampft, der Rückstand wird mit Eisessig erhitzt und der Eisessig abdestilliert. Der nun verbleibende Rückstand wird mit Chloroform versetzt und die Chloroformlösung zweimal mit kaltem Wasser gewaschen. Diese Wäschwasser werden mit den in Chloroform unlöslichen Anteilen vereinigt. Auf diese Weise hat man die weit überwiegende Menge der Beryllerde in reiner Form entfernt und kann nun das verbleibende Gemenge von Beryllium-, Aluminium- und Eisensalz mit einer Genauigkeit nach bekannten Methoden analytisch trennen, die ohne die beschriebene Entfernung der Hauptmasse von Beryllerde und Anreicherung der Nebestandteile des Präparates unerreichbar ist. Versucht man die übliche Trennung mit Ammonkarbonat auf die mit Schwefelsäure aufgeschlossene Beryllerde direkt, ohne die beschriebene vorangehende Entfernung der Hauptmenge des Berylliumhydroxyds anzuwenden, so wird man z. B. dadurch leicht irregeleitet, daß die kleinen gegenwärtigen Mengen von Eisenhydroxyd und Tonerde klar in Ammonkarbonatlösung mit übergehen.

Das Eisenhydroxyd verhält sich gegen Eisessig wesentlich anders. Behandelt man gefälltes und getrocknetes Eisenhydroxyd mit Eisessig in der Hitze, so färbt sich der Eisessig dunkelrot, das Hydroxyd verschwindet und es entsteht als Niederschlag eine kristallisierte Eisenverbindung, welche jedenfalls identisch mit dem inzwischen von ROSENHEIM und MÜLLER¹ studierten Diferripentacetylhydrat ist. Wir selbst haben die Zusammensetzung der Verbindung nicht festgestellt. Die rote eisenhaltige Eisessiglösung mischt sich in jedem Verhältnis mit Chloroform. Die kristallisierte Eisenverbindung erteilt nach dem Abnutschen und Trocknen auf Ton mit Chloroform diesem noch eine rote Färbung, wobei sehr wenig in Lösung geht. Schüttelt man die gleiche Probe mit mehrfach erneutem Chloroform, so nimmt die Färbung rasch ab. Nach etwa dreimaligem Schütteln mit Chloroform können die rotgelben Kristalle des Eisensalzes mit neuem Chloroform geschüttelt werden, ohne dasselbe

¹ *Z. anorg. Chem.* 39 (1904), 175.

irgend zu färben. Wenn danach also beim Behandeln mit Eisessig das Eisen nicht völlig in eine chloroformunlösliche Verbindung übergeht, so wird damit doch der Trennung von der Beryllerde keinerlei Hindernis bereitet. Die rote eisenhaltige Chloroform-Eisessiglösung gibt nämlich beim Schütteln mit Wasser das Eisensalz sofort vollständig ab, so daß die Chloroformlösung eisenfrei wird.

Was das Verhalten der Tonerde anbelangt, so bildet auch sie beim Abdampfen mit Essigsäure und nachträglichem Behandeln mit Eisessig Acetate. Wir haben uns mit der Feststellung begnügt, daß dieselben in die Chloroformlösung nicht übergehen.

Es bleibt noch übrig hinzuzufügen, daß auf die Reihenfolge der Operationen nach der Eisessigbehandlung nichts ankommt. Statt mit Chloroform und danach mit Wasser kann man demzufolge auch erst mit Wasser und danach mit Chloroform an den Eisdampfdruckstand herangehen.

Von der Reinheit einer Beryllerde, welche man über das Acetat hinweg aus einem eisen- und tonerdehaltigen Präparat dargestellt, überzeugt man sich direkt, indem man feststellt, daß sie sich in heißer konzentrierten Salzsäure völlig farblos löst und daß sie die Tonerdereaktion mit Kobaltlösung (THÉNARDS Blau) nicht mehr gibt.

Karlsruhe, Chemisch-techn. Institut der techn. Hochschule, 31. Mai 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1904.

AUG 18 1904

Band 40.

(Schlussheft von Band 40.)

Heft 3.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
G. BODLÄNDER - Braunschweig, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-
Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, W. CROOKES-London,
A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM Bern, W. GIBBS-Newport, F. HABER-Karls-
ruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, F. KEHRMANN-Frankfurt a. M., K. KRAUT-Hannover, F. W.
KÜSTER-Clausthal, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDE-
LEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, A. PICCINI-Florenz, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. W.
BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-
Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London
und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und Richard Lorenz
in Göttingen in Zürich.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 30. Juli 1904. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von
verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 4.—.

Inhalt.

	Seite
W. Guertler, Über die Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid. Mit 6 Figuren im Text	337
N. Békétoff, Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch bei Halogensalzgemischen. Unter Mitwirkung von Wl. Békétoff	355
J. Traube, Die Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- und Molekularräume und Gedanken über die Systematik der Elemente .	372
A. Schüller, Zur Kenntnis der Natriumamalgame. Mit 3 Figuren im Text	385
Charles Lathrop Parsons, Revision des Atomgewichtes von Beryllium	400
Lothar Wöhler, Die Oxyde des Platins	423
F. Haber und G. van Oordt, Über Berylliumverbindungen.	465

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 40.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 22. Juli 1904):

- A. Siemens, Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen. (1. Juli 1904.)
- R. J. Meyer, Die Reindarstellung der Ceriterden mit Hilfe ihrer Alkalidoppelkarbonate. (5. Juli 1904.)
- A. Rosenheim und J. Davidsohn, Über die Bildung von Komplexsalzen bei Thiosäuren. Die Thioglykolsäuren Salze. (5. Juli 1904.)
- N. Castoro, Zur Darstellung kolloidaler Metalle. Vorläufige Mitteilung. (7. Juli 1904.)
- H. Euler, Das elektrolytische Potential des Nickels und Tellurs. (7. Juli 1904.)
- A. C. Christomanos, Neue Methode zur Darstellung von Phosphortribromid. (9. Juli 1904.)
- F. Russ, Über Tonerdehydrat. (10. Juli 1904.)
- P. Melikoff und Kasanetzky, Über die Konstitution der Fluorvanadinverbindungen. (12. Juli 1904.)
- A. Skrabal, Zur Kinetik der Permanganat-Oxalsäure-Reaktion. (18. Juli 1904.)
- A. Skrabal, Über die Primäroxidtheorie der Oxydationsprozesse. (18. Juli 1904.)
- H. E. Medway, Über das Material und die Einrichtung der rotierenden Kathode. (18. Juli 1904.)
- F. M. McClenahan, Die Konstitution des wässrigen Thalliumchlorids. (18. Juli 1904.)
- P. Rohland, Über das Faulen der Tone. (22. Juli 1904.)

An die Leser!

Herr Professor Dr. G. Tammann, Direktor des Institutes für anorganische Chemie an der Universität Göttingen, ist in die Redaktion der »Zeitschrift für anorganische Chemie« eingetreten. Die geschäftliche Leitung wird von Herrn Prof. Dr. Rich. Lorenz in Zürich weitergeführt werden.

Hamburg, Anfang Juli 1904.

Die Verlagsbuchhandlung
Leopold Voss.

Im Anschluß an die vorstehende Anzeige der Verlagsbuchhandlung dürfte es nicht ohne Bedeutung sein zu betonen, daß der Charakter der Zeitschrift für anorganische Chemie keine Änderung erfahren wird. Nach wie vor soll diese Zeitschrift den Sammelpunkt der Arbeiten auf **allen** Gebieten der anorganischen Forschung bilden. Daß die Zeitschrift für Arbeiten auf dem Gebiete der reinen anorganischen Chemie, wie auf dem Gebiete der Anwendungen der physikalisch-chemischen Methoden auf anorganische Probleme stets in gleicher Weise offen gestanden hat, beweist der Inhalt der nunmehr abgeschlossenen 40 Bände. Allerdings ist nicht zu verkennen, daß die Anzahl der Arbeiten auf letztgenanntem Gebiete seit einiger Zeit sich mehrt. Diese Erscheinung ist aber unabhängig von dem Einfluß der Redaktion eingetreten, die nach wie vor die Zeitschrift den Arbeiten auf **allen** Gebieten der anorganischen Forschung offen halten wird.

Göttingen und Zürich, Anfang Juli 1904.

G. Tammann
in Göttingen.

Rich. Lorenz
in Zürich.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Das periodische System.

Seine
Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik.

Von
George Rudorf, Ph. D., B. Sc.
(London).

Vermehrte und vom Verfasser vollständig umgearbeitete **Deutsche Ausgabe.**

Die Übersetzung unter Mitwirkung
von
Dr. Hans Riesenfeld,
Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau.

Mit 11 Figuren im Text.

Preis M. 10.—.

Herr Professor Dr. R. Abegg schreibt über dieses Werk in der **Zeitschrift für Elektrochemie** 1904 Nr. 8:

Das Rätsel der Mannigfaltigkeit der chemischen Elemente und des periodischen Systems, das sie beherrscht, ist wohl in keiner Epoche der modernen chemischen Entwicklung so in den Vordergrund des Interesses getreten, wie gerade jetzt, wo die Entdeckungen Ramsays, dem auch dieses Werk gewidmet ist, aller Chemiker Augen auf sich richten.

Da erscheint wie gerufen das vorliegende Buch, welches einen lange latenten Mangel der deutschen Literatur gerade im rechten Augenblick beseitigt.

Der Verf. weist mit Recht darauf hin, daß die vielen Abhandlungen, welche sich mit dem Problem des periodischen Systems beschäftigen, in der Regel eine bedauerliche Unkenntnis der früheren sehr verstreuten Literatur dokumentieren, welche der Verf. in besonders sorgfältiger Weise nunmehr gesammelt hat.

Einen weiteren Vorzug des Buches erblickt der Berichterstatter mit dem Verf. darin, daß die Kritik der Literatur in ausgiebigstem Maße geübt worden ist. Das trägt nicht allein zur Belebung der Darstellung bei, sondern fördert auch neue Gesichtspunkte und willkommene Verknüpfungen unzusammenhängender Gedanken zu Tage. Und wenn die Kritik auch manchmal recht lebhaft wird, so scheint sie dem Ref. doch kaum irgendwo das Maß des Berechtigten zu überschreiten.

Der Inhalt gliedert sich in zwei Hauptteile: Der erste befaßt sich mit den Einzelheiten des Systems, nämlich seiner Geschichte, seinen zu den Atomgewichten führenden Grundlagen, den Zahlenbeziehungen zwischen den Atomgewichten, der Einordnung der Elemente und der ihrer typischen Verbindungen nach ihren Eigenschaften in das System.

Der zweite Teil behandelt die allgemeinen Fragen, die Indizien für einen Urstoff, die Chemie der Sterne und die Zusammengesetztheit der Materie. Eine große Reihe sehr interessanter Tabellen, welche die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften gegen ihre Folge im periodischen System einordnen, bilden den Schluß. Sie werden jedem, der auf diesem Gebiete arbeiten will, von außerordentlichem Nutzen sein, und die mitgeteilten Zahlen sind aus den vorhandenen Daten mit offenbar großer Sorgfalt und gediegener Kritik ausgewählt.

In Anbetracht der Gevatterschaft, die zwischen dem geschilderten Buche und dem Berichterstatter besteht, erscheint es korrekt, Worte der Anerkennung zu unterdrücken. Der Inhalt wird ihm auch ohnedies einen weiten Leserkreis sichern.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

